

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 223**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C08L 77/00 | (2006.01) |
| C08L 77/02 | (2006.01) |
| C08L 21/00 | (2006.01) |
| C08J 3/12 | (2006.01) |
| C08L 9/10 | (2006.01) |
| C08L 13/02 | (2006.01) |
| C08L 21/02 | (2006.01) |
| C08L 9/04 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09708032 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2242802**

54 Título: **Mezclas de poliamida-elastómero resistentes a la hidrólisis, piezas de moldeo fabricadas a partir de las mismas así como su utilización**

30 Prioridad:

08.02.2008 DE 102008008098
25.09.2008 DE 102008042368

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2015

73 Titular/es:

EMS-PATENT AG (33.3%)
Reichenauerstrasse
7013 Domat/Ems, CH;
RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (33.3%) y
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (33.3%)

72 Inventor/es:

HOFFMANN, BOTHO;
STÖPPELMANN, GEORG;
SCHUSTER, ROBERT HANS;
ROZIN, CLARA ANTONIA;
OBRECHT, WERNER y
FRUEH, THOMAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 552 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de poliamida-elastómero resistentes a la hidrólisis, piezas de moldeo fabricadas a partir de las mismas así como su utilización

5

La invención se refiere a mezclas de poliamida-elastómero con resistencia a la hidrólisis mejorada. Con ello, el elastómero está presente en especial en forma de un microgel. Las mezclas de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención se pueden procesar hasta dar piezas de moldeo que encuentran aplicación, por ejemplo, en el sector del automóvil, en especial como tuberías conductoras de medios.

10

Para la fabricación de tuberías conductoras de medios en el sector del automóvil se requieren materiales con media a elevada flexibilidad. Pueden prepararse básicamente de diversas maneras poliamidas flexibles que no contienen plastificantes.

15

Un primer procedimiento para la flexibilización de poliamida se basa en la inclusión de segmentos de poliéter o poliéster.

20

Una segunda variante se basa en un procedimiento de composición, en el que las poliamidas se ajustan de manera flexible mediante adición de copolímeros de etileno/propileno o etileno/butileno.

25

Ambas variantes, es decir, tanto el procedimiento de polimerización como el procedimiento de composición tienen, sin embargo, la desventaja de que los productos presentan una reducida resistencia a los productos químicos así como muestran un elevado hinchamiento en combustibles y aceites. Además, estos productos tienen la desventaja de una mala resistencia a la hidrólisis a temperaturas elevadas.

30

Un procedimiento adicional utiliza el efecto flexibilizante de fases de elastómero reticuladas. Así, el documento DE 103 45 043 A1 describe composiciones de un termoplástico y microgeles no reticulados mediante radiación alta en energía que presentan un hinchamiento en aceite reducido. El microgel aquí utilizado se prepara separadamente antes de la mezcla con el termoplástico, es decir, también se reticula. La reticulación tiene lugar o directamente en la polimerización mediante la elección de monómeros adecuados o después de la polimerización con ayuda de peróxidos.

35

El documento GB2208868 A describe composiciones que contienen una poliamida y un elastómero que contiene grupos nitrilo, que está presente dispersado en la resina de poliamida en forma de partículas reticuladas. Los documentos EP0234393 A2, EP0259097 A2, EP1621571 A1 y EP1262510 A1 divulgan la utilización de elastómeros que se han obtenido mediante polimerización en emulsión y posterior secado por pulverización como modificadores de resistencia al impacto en composiciones de poliamida.

40

Partiendo de aquí era objetivo de la presente invención proporcionar materiales a base de poliamida que presenten una buena flexibilidad y al mismo tiempo también buenas propiedades relativas a la resistencia a la hidrólisis y al hinchamiento en aceite. Este objetivo se consigue mediante la mezcla de poliamida-elastómero con las características de la reivindicación 1 y las piezas de moldeo fabricadas a partir de la misma con las características de la reivindicación 26. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran formas de realización ventajosas. En la reivindicación 28 se nombra una utilización de acuerdo con la invención.

45

De acuerdo con la invención se proporciona una mezcla de poliamida-elastómero que contiene:

50

a) del 30 al 95 % en peso de al menos una poliamida parcialmente cristalina con una viscosidad en solución mayor o igual a 1,75 (medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso a 20 °C) según la norma DIN EN ISO 307,

55

b) del 5 al 50 % en peso de al menos un elastómero que se prepara mediante polimerización en emulsión y posterior secado por pulverización del látex obtenido en la polimerización en emulsión,

60

c) dado el caso de 0 al 20 % en peso de una o varias poliamidas con una viscosidad en solución menor que 1,75 (medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso a 20 °C) según la norma DIN EN ISO 307,

65

refiriéndose las indicaciones nombradas anteriormente de % en peso a la cantidad total de los componentes (a) a (c) y, referidos a 100 partes en peso de los componentes (a) a (c), de 0 a 100 partes en peso de uno o varios aditivos, caracterizada por que el elastómero b) se prepara tal como se define en la reivindicación 1.

60

El elastómero b) preparado mediante secado por pulverización del látex obtenido en la polimerización en emulsión presenta preferentemente un diámetro de partícula medio en el intervalo de 2 µm a 300 µm, preferentemente de 2 µm a 200 µm, en especial en el intervalo de 5 a 150 µm. El diámetro de partícula medio puede con ello por ejemplo determinarse a partir de la distribución del tamaño de partícula como valor d_{50} determinado mediante difracción de láser, en especial también en el látex, por ejemplo con un Mastersizer 2000. De forma particularmente preferente se encuentran los diámetros de todas las partículas en el intervalo de 2 µm a 300 µm, preferentemente de 2 µm a

65

200 µm, en especial en el intervalo de 5 a 150 µm. Esto puede establecerse, por ejemplo, mediante examen de una fotografía de microscopía electrónica.

5 Sorprendentemente pudo mostrarse que las mezclas de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención presentan una alta resistencia a la hidrólisis. Esto pudo demostrarse porque las barras de tracción fabricadas a partir de la mezcla de poliamida-elastómero presentaban un alargamiento de rotura residual de al menos el 20 % (relativo al valor de partida) en una mezcla de agua/glicol (60:40) a 135 °C y un tiempo de almacenamiento de 500 h.

10 Preferentemente, la poliamida parcialmente cristalina (a) está seleccionada del grupo que consiste en las poliamidas PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, sus copoliamidas así como sus mezclas y copolímeros de bloques de poliamida con segmentos blandos a base de poliésteres, poliéteres, polisiloxanos o poliolefinas, siendo la parte de poliamida de los copolímeros de bloques de poliamida al menos el 40 % en peso, y sus mezclas.

15 Especialmente, la poliamida parcialmente cristalina (a) está seleccionada del grupo de las homopoliamidas que contienen lactama PA6 y PA12 y las copoliamidas PA6/12, PAX/66, PAX/69, PAX/610, PAX/612, PAX/614, PAX/618, PA6T/X, PA6T/6I/X, PA6T/66/X, siendo el contenido de lactama de las copoliamidas al menos el 20 % en peso y $\chi=6$ o 12, y los copolímeros de bloques de poliamida con segmentos blandos a base de poliésteres, poliéteres, polisiloxanos o poliolefinas, siendo el contenido de lactama de los copolímeros de bloques de poliamida al menos el 40 % en peso, y sus mezclas.

20 De acuerdo con la invención está contenido preferentemente del 40 al 85 % en peso, en especial preferentemente del 50 al 78 % en peso del componente (a), referido a la suma de los componentes (a) a (c), en la mezcla de poliamida-elastómero.

25 La expresión "parcialmente cristalina" en relación con la poliamida (a) significa en el marco de la invención un polímero que presenta a la vez zonas amorfas y cristalinas (compárese por ejemplo con Hans Batzer: "Polymere Werkstoffe in drei Bänden", Tomo I, Cap. 4, pág. 253 y siguientes y Cap. 5, pág. 277 y siguientes).

30 La poliamida (a) presenta preferentemente una concentración de grupos terminales amino en el intervalo de 20 a 120 µeq/g, preferentemente de 30 a 100 µeq/g. La concentración de grupos terminales carboxilo de la poliamida (a) es preferentemente como máximo de 30 µeq/g, en especial preferentemente como máximo 20 µeq/g.

35 La poliamida (a) contenida de acuerdo con la invención presenta preferentemente una viscosidad en solución (medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso a 20 °C según la norma DIN EN ISO_307) en el intervalo de 1,75 a 2,4, en especial de 1,8 a 2,3.

40 El elastómero b), que también se denomina microgel, se prepara mediante polimerización en emulsión. La denominación "elastómero" significa de acuerdo con la invención en especial que se trata de un material polimérico reticulado, también parcialmente reticulado, es decir, ramificado, que presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea de por debajo de 10 °C, preferentemente de por debajo de 0 °C.

45 El elastómero b) se prepara mediante polimerización en emulsión de

b1) ≥ 55 % en peso de al menos un dieno conjugado,

b2) del 5 al 45 % en peso de acrilonitrilo,

50 b3) dado el caso de 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales polimerizables por radicales,

b4) dado el caso de 0 al 20 % en peso de uno o varios monómeros polimerizables por radicales diferentes de b1) a b3),

55 refiriéndose las indicaciones de % en peso a la cantidad total de los componentes b1) a b4).

Como dienos conjugados (b1) se utilizan aquí preferentemente monómeros del grupo que consiste en butadieno, isopreno, 2-clorobutadieno y 2,3-diclorobutadieno. En especial se prefiere butadieno.

60 En una forma de realización preferida, la cantidad del acrilonitrilo como componente b2) está en el intervalo del 10 al 40 % en peso, en especial preferentemente en el intervalo del 28 al 40 % en peso referidos a la cantidad total de los componentes b1) a b4).

65 El monómero polifuncional polimerizable por radicales (b3) se selecciona preferentemente de monómeros polimerizables por radicales bi- o poliinsaturados, en especial compuestos con preferentemente 2, 3 o 4 enlaces dobles C=C polimerizables, tales como en especial diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona,

ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluen-bis(maleimida), triailimelilato así como acrilatos y metacrilatos polifuncionales de alcoholes C₂ a C₁₀ polihidroxílicos, en especial de etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol-1,4, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, en especial 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol con poliésteres insaturados de di- y polioles alifáticos, así como mezclas de los mismos.

Más preferentemente se seleccionan los monómeros polifuncionales polimerizables por radicales (b3) de: divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol y mezclas de los mismos.

Los monómeros polifuncionales polimerizables por radicales b3) nombrados sirven en la preparación del elastómero (b) en especial para la reticulación.

Una reticulación del elastómero (b) puede tener lugar también, sin embargo, sin utilización del componente b3) mediante polimerización en emulsión de los componentes b1) y b2) y posterior reticulación en presencia de un iniciador radicalico. Iniciadores radicalicos apropiados se seleccionan a este respecto por ejemplo de peróxidos orgánicos, en especial peróxido de dicumilo, peróxido de *t*-butilcumilo, bis-(*t*-butilperoxi-isopropil)benceno, peróxido de di-*t*-butilo, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, 3,2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de dibenzoílo, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoílo), perbenzoato de *t*-butilo así como compuestos azo orgánicos, en especial azo-bis-isobutironitrilo y azo-bis-ciclohexanonitrilo así como compuestos di- y polimercaptánicos, en especial dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina y cauchos de polisulfuro con grupos terminales mercapto, en especial productos de transformación de bis-cloroetilformal con polisulfuro de sodio, etc., con grupos terminales mercapto.

Para la reticulación a continuación de la polimerización se remite en especial al documento EP 1307 504.

Por lo demás puede tener lugar la reticulación en la preparación del elastómero b) también sin adición de los monómeros polifuncionales polimerizables por radicales b3) nombrados, mediante continuación de la polimerización hasta altas conversiones, en especial conversiones $\geq 70\%$ en moles, preferentemente $\geq 80\%$ en moles, referidos a la cantidad total de la mezcla de monómeros utilizada, preferentemente a temperaturas de $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, o en el procedimiento de alimentación de monómeros mediante polimerización con altas conversiones internas.

Una posibilidad adicional está también en llevar a cabo la polimerización en ausencia de reguladores y/o a temperatura elevada, en especial a temperaturas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, los enlaces dobles que quedan con la utilización conjunta de dienos como monómero en el polímero (b) son accesibles también a reacciones de reticulación.

Opcionalmente, el elastómero (b) utilizado de acuerdo con la invención puede contener además de 0 al 20 % en peso de un monómero polimerizable por radicales b4) diferente de los componentes b1) a b3). Preferentemente, el monómero polimerizable por radicales b4) se selecciona de: estireno, ésteres del ácido acrílico y metacrílico, tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, así como (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno, así como ácidos carboxílicos que contienen dobles enlaces, en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (met)acrilatos funcionalizados con amino, tales como ésteres de ácido amino-alquil(met)acrílico primarios, tales como aminoetil(met)acrilato, aminopropil(met)acrilato y aminobutil(met)acrilato, ésteres de ácido amino-alquil(met)acrílico secundarios, en especial *tert*-butilaminoalquil(C₂-C₄)(met)acrilato, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina, N-alil-urea y N-alil-tiourea, (met)acrilamidas, tales como (met)acrilamida, (met)acrilamidas N-sustituidas sustituidas una o dos veces y mezclas de los mismos.

El elastómero b) consiste preferentemente en caucho de nitrilo (NBR) y se prepara mediante polimerización en emulsión, teniendo lugar durante la polimerización una reticulación. Al final de la polimerización en emulsión, el caucho de nitrilo se encuentra en forma de partículas reticuladas, que también se denominan microgel NBR.

Los microgeles NBR preferentes de acuerdo con la invención presentan en general unidades de repetición de al menos un nitrilo α,β -insaturado, de al menos un dieno conjugado y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales.

El dieno conjugado puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente se utilizan dienos conjugados (C₄-C₆). En especial se prefieren 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, 1,3-pentadieno o mezclas de los mismos. En especial se prefieren 1,3-butadieno e isopreno o mezclas de los mismos. Muy en especial se prefiere 1,3-butadieno.

Como nitrilo α,β -insaturado pueden utilizarse todos los nitrilos α,β -insaturados conocidos, se prefieren nitrilos α,β -insaturados (C₃-C₅) tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, 1-cloroacrilonitrilo, etacrilonitrilo o mezclas de los mismos. En especial se prefiere acrilonitrilo.

5 Un caucho de nitrilo especialmente preferido es así un copolímero de acrilonitrilo y 1,3-butadieno.

Junto al dieno conjugado y el nitrilo α,β -insaturado pueden utilizarse también uno o varios monómeros copolimerizables adicionales, por ejemplo, ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas.

10 Como ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados pueden utilizarse, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido itacónico. A este respecto se prefieren ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. Tales cauchos de nitrilo se denominan también habitualmente cauchos de nitrilo carboxilados, o abreviado también "XNBR".

15 Como ésteres de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados se utilizan, por ejemplo, ésteres alquílicos, ésteres alcoxialquílicos, ésteres hidroxialquílicos o mezclas de los mismos.

20 Ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados especialmente preferidos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo y (met)acrilato de laurilo. Especialmente se utiliza n-butilacrilato.

25 Ésteres alcoxialquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados especialmente preferidos son (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo y (met)acrilato de metoxietilo. Especialmente se utiliza acrilato de metoxietilo.

Ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados especialmente preferidos son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

30 Como ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados se utilizan además, por ejemplo, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de glicidilo, epoxi(met)acrilato y (met)acrilato de uretano.

Posibles monómeros adicionales son compuestos vinil-aromáticos tales como estireno, α -metilestireno y vinilpiridina.

35 Las partes de dieno conjugado y nitrilo α,β -insaturado en los cauchos de nitrilo utilizados preferentemente de acuerdo con la invención pueden variar en amplios intervalos. La parte del o la suma de los dienos conjugados se encuentra habitualmente en el intervalo del 20 al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 40 al 90 % en peso, en especial preferentemente en el intervalo del 60 al 85 % en peso, referido a todo el polímero. La parte de o la suma de los nitrilos α,β -insaturados se encuentra habitualmente en el 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, en especial preferentemente del 15 al 40 % en peso, referido a todo el polímero. Las partes de monómeros totalizan con ello respectivamente el 100 % en peso.

45 Los monómeros adicionales pueden presentarse en cantidades del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso, en especial preferentemente del 1 al 30 % en peso, referidos al total del polímero. En este caso se sustituyen las cantidades correspondientes del o de los dienos conjugados y/o del o de los nitrilos α,β -insaturados por las cantidades de estos monómeros adicionales, totalizando además las partes de todos los monómeros respectivamente el 100 % en peso.

50 Si se utilizan como monómeros adicionales ésteres de ácido (met)acrílico, entonces tiene lugar esto habitualmente en cantidades del 1 al 25 % en peso.

Si se utilizan como monómeros adicionales ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, entonces tiene lugar esto habitualmente en cantidades de menos del 10 % en peso.

55 El contenido de nitrógeno se determina en los microgeles de caucho de nitrilo utilizados preferentemente de acuerdo con la invención de acuerdo con la norma DIN 53 625 según Kjeldahl. A causa de la reticulación, los microgeles de caucho de nitrilo son insolubles en metileticetona a 20 °C \geq 85 % en peso.

60 Las temperaturas de vitrificación de los cauchos de nitrilo reticulados o microgeles de caucho de nitrilo se encuentran habitualmente en el intervalo de -70 °C a +10 °C, preferentemente en el intervalo -60 °C a 0 °C.

65 Preferentemente, los elastómeros b) utilizados de acuerdo con la invención son cauchos de nitrilo que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y dado el caso de uno o varios monómeros copolimerizables adicionales. Igualmente preferibles son cauchos de nitrilo que presentan unidades de repetición de acrilonitrilo, 1,3-butadieno y uno o varios ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, sus ésteres o amidas, y en especial

unidades de repetición de un éster alquílico de un ácido carboxílico α,β -insaturado, muy en especial preferentemente de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo o (met)acrilato de laurilo.

5 La preparación de los elastómeros utilizados de acuerdo con la invención o de los microgeles de caucho de nitrilo preferidos como componente b) tiene lugar en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante polimerización en emulsión.

10 Las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo en general con utilización de emulsionantes. Para ello son conocidos y accesibles para el experto en la materia una gran variedad de emulsionantes. Como emulsionantes pueden, por ejemplo, utilizarse emulsionantes aniónicos o también emulsionantes neutros. Preferentemente se utilizan emulsionantes aniónicos, en especial preferentemente en forma de sales solubles en agua.

15 Como emulsionantes aniónicos pueden utilizarse ácidos resinoicos modificados que se obtienen por dimerización, dismutación, hibridación y modificación de mezclas de ácidos resinoicos, que contienen ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido levopimárico. Un ácido resinoico modificado especialmente preferido es el ácido resinoico dismutado (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª Edición, Tomo 31, pág. 345-355).

20 Como emulsionantes aniónicos pueden utilizarse también ácidos grasos. Estos contienen de 6 a 22 átomos de C por molécula. Pueden estar totalmente saturados o también contener uno o varios enlaces dobles en la molécula. Ejemplos de ácidos grasos son ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico. Los ácidos carboxílicos se basan habitualmente en aceites o grasas de origen específico tales como, por ejemplo, aceite de ricino, semillas de algodón, aceite de cacahuete, aceite de semillas de lino, grasa de coco, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semilla de soja, aceite de pescado y sebo de vacuno, etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª Edición, Tomo 13, pág. 75-108).
25 Los ácidos carboxílicos preferidos se derivan del ácido graso de coco y del sebo de vacuno y están parcial o totalmente hidrogenados.

30 Los ácidos carboxílicos de este tipo a base de ácidos resinoicos modificados o ácidos grasos se utilizan como sales de litio-sodio, potasio y amonio solubles en agua.

Se prefieren las sales de sodio y potasio.

35 Emulsionantes aniónicos son además sulfonatos, sulfatos y fosfatos que están unidos a un resto orgánico. Como resto orgánico se plantean compuestos alifáticos, aromáticos, aromáticos alquilados, aromáticos condensados, así como aromáticos con puentes metileno, pudiendo estar los compuestos aromáticos condensados o con puentes metileno alquilados adicionalmente. La longitud de las cadenas alquílicas es de 6 a 25 átomos de C. La longitud de las cadenas alquílicas unidas a los compuestos aromáticos se encuentra entre 3 y 12 átomos de C.

40 Los sulfatos, sulfonatos y fosfatos se utilizan como sales de litio, sodio, potasio y amonio. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio.

45 Ejemplos de sulfonatos, sulfatos y fosfatos de este tipo son laurilsulfato de Na, alquilsulfonato de Na, alquilarilsulfonato de Na, sales de Na de arilsulfonatos con puentes metileno, sales de Na de naftalenosulfonatos alquilados, así como las sales de Na de naftalenosulfonatos con puentes metileno, que también pueden estar oligomerizadas, encontrándose el grado de oligomerización entre 2 y 10. Habitualmente se presentan los ácidos naftalenosulfónicos alquilados y ácidos naftalenosulfónicos con puentes metileno (y dado el caso alquilados) como mezclas de isómeros, que también pueden contener más de 1 grupo ácido sulfónico (de 2 a 3 grupos ácido sulfónico) en la molécula. Especialmente preferidos son laurilsulfato de Na, mezclas de alquilsulfonato de Na con 12 a 18 átomos de C, alquilarilsulfonatos de Na, diisobutilenaftalenosulfonato de Na, mezclas de polinaftalenosulfonato con puentes metileno así como mezclas de arilsulfonato con puentes metileno.

50 Los emulsionantes neutros se derivan de productos de adición del óxido de etileno y del óxido de propileno a compuestos con hidrógeno suficientemente ácido. A ello pertenecen, por ejemplo, fenol, fenol alquilado y aminas alquiladas. Los grados de medios de polimerización de los epóxidos se encuentran entre 2 y 20. Ejemplos de los emulsionantes neutros son nonilfenoles etoxilados con 8, 10 y 12 unidades de óxido de etileno. Los emulsionantes neutros se utilizan habitualmente no solos, sino en combinación con emulsionantes aniónicos.

55 Se prefieren las sales de Na y K de ácido abiético dismutado y de ácido graso de sebo parcialmente hidrogenado, así como mezclas de los mismos, laurilsulfato sódico, alquilsulfonatos de Na, alquibencenosulfonato sódico, así como ácidos naftalenosulfónicos alquilados o con puentes metileno.

60 Los emulsionantes se utilizan en una cantidad de 0,2 a 15 partes en peso, preferentemente 0,5 a 12,5 partes en peso, de manera especialmente preferida 1,0 a 10 partes en peso referidas a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.
65

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en general con utilización de los emulsionantes citados. En caso de que después de la terminación de la polimerización se obtengan látex que a causa de una cierta inestabilidad tienden a una autoagulación prematura se puede añadir además los emulsionantes citados para la estabilización a posteriori de los látex. Esto puede ser necesario en especial antes de la separación de monómeros no transformados mediante tratamiento con vapor de agua, así como antes de un almacenamiento del látex o antes de llevar a cabo el secado por pulverización.

Reguladores del peso molecular:

La polimerización en emulsión se lleva a cabo preferentemente de tal manera que en especial el caucho de nitrilo preferido de acuerdo con la invención se reticula durante la polimerización. Por ello no es necesaria en general la utilización de reguladores del peso molecular. Pueden utilizarse, sin embargo, a pesar de todo reguladores del peso molecular, cuya naturaleza, sin embargo, no es crítica. El regulador se utiliza entonces habitualmente en una cantidad de 0,01 a 3,5 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 2,5 partes en peso sobre 100 partes en peso de la mezcla de monómeros. Como reguladores del peso molecular pueden utilizarse, por ejemplo, ácidos carboxílicos que contienen mercaptano, alcoholes que contienen mercaptano, disulfuros de xantógeno, disulfuros de tiuram, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos o alifáticos ramificados así como también mercaptanos lineales o ramificados. Estos compuestos presentan habitualmente de 1 a 20 átomos de carbono (véase Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610-49 (Uraneck, C. A.): "Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization" y D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, pág. 329-381).

Ejemplos de alcoholes que contienen mercaptano y ácidos carboxílicos que contienen mercaptano son monotoetilenglicol y ácido mercaptopropiónico.

Ejemplos de disulfuros de xantógeno son disulfuro de dimetilxantógeno, disulfuro de dietilxantógeno y disulfuro de diisopropilxantógeno.

Ejemplos de disulfuros de tiuram son disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y disulfuro de tetrabutiltiuram.

Ejemplos de hidrocarburos halogenados son tetracloruro de carbono, cloroformo, yoduro de metilo, diyodometano, difluorodiyodometano, 1,4-diyodobutano, 1,6-diyodohexano, bromuro de etilo, yoduro de etilo, 1,2-dibromotetrafluoroetano, bromotrifluoroetano, bromodifluoroetano.

Ejemplos de hidrocarburos ramificados son aquellos en los que puede desprenderse fácilmente un radical H. Ejemplos de ello son tolueno, etilbenceno, cumeno, pentafeniletano, trifenilmetano, 2,4-difenilo, 4-metil-1-penteno, dipenteno, así como terpenos tales como por ejemplo, limoneno, α -pineno, β -pineno, α -caroteno y β -caroteno.

Ejemplos de mercaptanos lineales o ramificados son n-hexilmercaptano o también mercaptanos que contienen 12-16 átomos de carbono y al menos tres átomos de carbono terciarios, estando unido el azufre a uno de estos átomos de carbono terciarios. Estos mercaptanos pueden utilizarse o individualmente o en mezclas. Son apropiados, por ejemplo, los compuestos de adición de sulfuro de hidrógeno a propeno oligomerizado, especialmente propeno tetramérico, o a isobuteno oligomerizado, en especial isobuteno trimérico, que en la bibliografía frecuentemente se denominan dodecilmercaptano terciario ("*t*-DDM").

Dichos alquiltioles o mezclas (de isómeros) de alquiltioles están disponibles en el mercado o pueden prepararse por el experto en la materia según procedimientos que están suficientemente descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, los documentos JP 07-316126, JP 07-316127 y JP 07-316128 así como GB 823.823 y GB 823.824.)

Los alquiltioles individuales o sus mezclas se utilizan habitualmente en una cantidad de 0,05 a 3 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso referidas a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

La dosificación del regulador del peso molecular o de la mezcla de reguladores del peso molecular tiene lugar o al comienzo de la polimerización o si no, en forma dosificada en el transcurso de la polimerización, siendo preferentemente la adición en forma dosificada de componentes individuales o conjuntos de la mezcla de reguladores durante la polimerización.

Para la iniciación de la polimerización en emulsión se utilizan normalmente iniciadores de polimerización que se descomponen en radicales (iniciadores de polimerización por radicales). A ello pertenecen compuestos que contienen una unidad -O-O- (compuestos peroxo) o una unidad -N=N- (compuesto azo).

A los compuestos peroxo pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácido, anhídridos de perácido y peróxidos con dos restos orgánicos. Sales apropiadas del ácido peroxodisulfúrico y del ácido peroxodifosfórico son las sales de sodio, potasio y amonio. Hidroperóxidos apropiados son, por ejemplo, hidroperóxido de *t*-butilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de *p*-mentano.

Peróxidos apropiados con dos restos orgánicos son el peróxido de dibenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de di-*t*-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de *t*-butilo, peracetato de *t*-butilo, etc. Compuestos azo adecuados son azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo y azo-bis-ciclohexanonitrilo.

5 Se utilizan también peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos, ésteres de perácido, peroxodisulfato y peroxodifosfato en combinación con reductores. Reductores apropiados son sulfenatos, sulfinatos, sulfoxilatos, ditionito, sulfito, metabisulfito, disulfito, azúcar, urea, tiourea, xantogenatos, tioantogenatos, sales de hidrazinio, aminas y derivados de amina tales como anilina, dimetilánilina, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Los sistemas iniciadores que consisten en un oxidante y un reductor se denominan sistemas redox. En la utilización
10 de sistemas redox se utilizan a menudo adicionalmente sales de compuestos de metales de transición tales como hierro, cobalto o níquel, en combinación con formadores de complejos adecuados tales como etilendiaminotetraacetato de sodio, nitrilotriacetato de sodio, así como fosfato trisódico o difosfato tetrapotásico.

15 Sistemas redox preferidos son por ejemplo: 1) peroxodisulfato de potasio en combinación con trietanolamina, 2) peroxodifosfato de amonio en combinación con metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 3) hidroperóxido de *p*-mentano / formaldehído sulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe-II ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato de sodio y fosfato trisódico; 4) hidroperóxido de cumeno / formaldehído sulfoxilato de sodio en combinación con sulfato de Fe-II ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato de sodio y difosfato tetrapotásico.

20 La cantidad de oxidante es preferentemente de 0,001 a 1 partes en peso referida a 100 partes en peso de monómero. La cantidad molar de reductor se encuentra entre el 50 % y el 500 % referida a la cantidad molar del oxidante utilizado.

25 La cantidad molar de formadores de complejos se refiere a la cantidad de metal de transición utilizado y habitualmente es equimolar respecto al mismo.

Para llevar a cabo la polimerización se añaden componentes individuales o conjuntos del sistema iniciador al comienzo de la polimerización o durante la polimerización.

30 Se prefiere la adición de manera dosificada de componentes individuales o conjuntos del sistema activador durante la polimerización. Mediante la adición secuencial se puede controlar la velocidad de reacción.

35 El tiempo de polimerización se encuentra en general en el intervalo de 5 h a 30 h y depende esencialmente del contenido de acrilonitrilo de la mezcla de monómeros, del sistema activador y de la temperatura de polimerización.

La temperatura de polimerización se encuentra en general en el intervalo de 0 a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 20 a 80 °C.

40 Al alcanzar conversiones en el intervalo del 50 al 100 %, preferentemente en el intervalo de por encima del 85 %, la polimerización en general se detiene.

45 En la polimerización se pretenden las conversiones de polimerización más altas posible para reticular el caucho de nitrilo. Por este motivo puede prescindirse de la utilización de agentes de detención. Si se utilizan a pesar de todo agentes de detención, entonces son apropiados, por ejemplo, ditiocarbamato de dimetilo, nitrito de Na, mezclas de ditiocarbamato de dimetilo y nitrito de Na, hidrazina e hidroxilamina así como sales derivadas de los mismos, tales como sulfato de hidrazinio y sulfato de hidroxilamonio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sales de hidroquinona solubles en agua, ditionito de sodio, fenil- α -naftliamina y fenoles aromáticos tales como *terc*-butilbrenzcatecol o fenotiazina.

50 La cantidad de agua utilizada en la polimerización en emulsión se encuentra en el intervalo de 70 a 300 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 80 a 250 partes en peso, en especial preferentemente en el intervalo de 90 a 200 partes en peso de agua referida a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

55 Para la reducción de la viscosidad durante la polimerización, para el ajuste del pH y como amortiguador de pH se pueden añadir sales a la fase acuosa en la polimerización en emulsión. Sales típicas son las sales de metales monovalentes en forma de hidróxido de potasio y sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. Se prefieren hidróxido de sodio y potasio, hidrogenocarbonato de sodio y cloruro de potasio. Las cantidades de estos electrolitos se encuentran en el intervalo de 0 a 1 partes en peso, preferentemente 0 a 0,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

60 La polimerización puede llevarse a cabo o discontinuamente o de manera continua en una cascada de reactores de agitación.

65 Para conseguir un transcurso de polimerización uniforme se utiliza al inicio de la polimerización solo una parte del sistema iniciador y el resto se dosifica después durante la polimerización. Habitualmente se inicia la polimerización con del 10 al 80 % en peso, preferentemente el 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador. También es

posible dosificar después componentes individuales del sistema iniciador.

Si se quieren preparar productos químicamente uniformes, se dosifican después acrilonitrilo o butadieno, cuando la composición se encuentra fuera de la proporción azeotrópica de butadieno/acrilonitrilo. Preferentemente se da el caso de una dosificación posterior con tipos NBR con contenidos de acrilonitrilo del 10 al 34, así como con los tipos con del 40 al 50 % en peso de acrilonitrilo (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1). La dosificación posterior tiene lugar -como, por ejemplo, se indica en el documento DD 154 702- preferentemente por control con computadora, basándose en un programa de ordenador.

Para la separación de monómeros no transformados así como componentes volátiles, el látex detenido se somete a una destilación de vapor de agua. Aquí se aplican temperaturas en el intervalo de 70 °C a 150 °C, reduciéndose la presión a temperaturas <100 °C.

Antes de la separación de los componentes volátiles puede tener lugar una estabilización posterior del látex con emulsionante. Para ello se utilizan para estos fines los emulsionantes anteriormente nombrados en cantidades del 0,1 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2,0 % en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho de nitrilo.

Antes o durante el secado por pulverización pueden añadirse al látex uno o varios protectores contra el envejecimiento. Para ello son apropiados protectores contra el envejecimiento fenólicos, amínicos y también otros.

Protectores contra el envejecimiento fenólicos adecuados son fenoles alquilados, fenol estirenado, fenoles impedidos estéricamente tales como 2,6-di-*terc*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol (BHT), 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol, fenoles impedidos estéricamente que contienen grupos éster, fenoles impedidos estéricamente que contienen tioéter, 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenol) (BPH) así como tiobisfenoles impedidos estéricamente.

En caso de que un cambio de color del caucho no tenga importancia, se utilizan también protectores contra el envejecimiento amínicos, por ejemplo mezclas de diaril-*p*-fenilendiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil- α -naftilamina (PAN), fenil- β -naftilamina (PBN), preferentemente aquellas a base de fenilendiamina. Ejemplos de fenilendiaminas son N-isopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina (7PPD), N,N'-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-*p*-fenilendiamina (77PD), etc.

A los otros protectores contra el envejecimiento pertenecen fosfitos como tris-(nonilfenil)fosfito, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) polimerizada, 2-mercaptobenzimidazol (MBI), metil-2-mercaptobenzimidazol (MMBI), metilmercaptobenzimidazol de cinc (ZMMBI). Los fosfitos se utilizan en general en combinación con protectores contra el envejecimiento fenólicos. TMQ, MBI y MMBI se utilizan sobre todo para especies NBR que se vulcanizan peroxidicamente.

En el caso de los elastómeros b) utilizados de acuerdo con la invención se trata en general no de elastómeros reticulados o microgeles reticulados mediante radiación de alta energía, ya que su utilización puede conducir a problemas de compatibilidad con la matriz de poliamida, con ello a propiedades mecánicas empeoradas.

Los inventores encontraron sorprendentemente que las mezclas de poliamida-elastómero presentan las propiedades deseadas cuando tiene lugar el tratamiento del elastómero o de los microgeles b) mediante secado por pulverización a partir del látex obtenido por polimerización en emulsión. El secado por pulverización de los látex tiene lugar en general en torres de pulverización comunes. Con ello, el látex calentado preferentemente a de 30 a 100 °C se transporta a través de bombas a la torre de pulverización y se pulveriza a través de las boquillas que se encuentran en la cabeza de la torres preferentemente a presiones de 50 a 500 bar, preferentemente 100 a 300 bar. Se suministra aire caliente a contracorriente con una temperatura de entrada de preferentemente 100 a 200 °C y se evapora el agua. El polvo se hunde hacia abajo y el polvo seco se extrae al pie de la torre. Se insuflan agentes de desmoldeo utilizados dado el caso y otros aditivos, tales como por ejemplo protectores contra el envejecimiento, tales como antioxidantes, aclaradores ópticos, etc. preferentemente como polvos secos igualmente en la cabeza de la torre. Los látex suministrados a la torre de pulverización presentan preferentemente concentraciones de sólido del 10 al 60, más preferentemente del 20 al 50 % en peso, aún más preferentemente del 30 al 50 % en peso referidas al látex (determinadas según ISO 126:2005).

Con este tipo de tratamiento se obtienen en especial aglomerados de partículas de microgel esféricas o prácticamente esféricas, cuyo diámetro medio no sobrepasa preferentemente 300 μm , más preferentemente 200 μm , aún más preferentemente 100 μm (véase por ejemplo la figura 1).

El elastómero (b) utilizado de acuerdo con la invención, que se mezcla de esta forma con la poliamida (a) y dado el caso adicionalmente con la poliamida (c) y dado el caso aditivos adicionales, consiste entonces preferentemente en partículas prácticamente esféricas, que poseen preferentemente un diámetro medio en el intervalo de 2 a 300 μm , más preferentemente en el intervalo de 2 a 200 μm , aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 150 μm y en especial en el intervalo de 5 a 100 μm . Otros métodos de tratamiento de los látex de microgel, tal como en especial mediante coagulación, mediante co-coagulación con un polímero de látex adicional, así como mediante coagulación por congelación de los látex, filtración, posterior limpieza de migajas, secado y molienda posterior dan como

resultado partículas de microgel comparativamente gruesas, formadas de modo irregular con en general un diámetro medio mucho más grande (véase las figuras 2 y 3).

5 Con el tratamiento del látex obtenido en la polimerización en emulsión mediante secado por pulverización pueden añadirse adicionalmente también preferentemente agentes de desmoldeo disponibles en el mercado.

10 Preferentemente se seleccionan los agentes de desmoldeo de ácidos silícicos, en especial con una superficie específica según BET de más de 5 m²/g, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos, tales como talco y mica, sales de ácido graso, tales como en especial sales de metal alcalino y alcalinotérreo, tales como sales de
15 ácidos grasos con más de 10 átomos de carbono, tales como en especial sales de calcio y magnesio de ácidos grasos de este tipo, tales como estearato de calcio, estearato de magnesio y estearato de aluminio cinc, fosfato de calcio, óxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de cinc, dióxido de titanio, polímeros con alta temperatura de transición vítrea con por ejemplo más de 60 °C, tales como poliésteres, poliolefinas y almidón, polímeros hidrófilos, tales como alcohol polivinílico, compuestos de óxido de polialquileño, en especial compuestos de óxido de polietileno, tales como polietilenglicoles o éteres de polietilenglicol, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona y derivados de celulosa, polímeros de hidrofluorocarburos y mezclas de los agentes de desmoldeo nombrados.

20 Preferentemente se añade carbonato de calcio como agente de desmoldeo en el tratamiento del látex de elastómero.

El elastómero (b) puede, sin embargo, también transferirse sin adición de un agente de desmoldeo independiente a la forma de utilización ventajosa deseada (microgel secado por pulverización) y así incluirse en la matriz de poliamida.

25 De acuerdo con la invención están contenidos preferentemente del 5 al 40 % en peso, en especial preferentemente del 10 al 30 % en peso del elastómero (b) en la mezcla de poliamida-elastómero, referidos a la suma de los componentes a) a c).

30 Como poliamida (c) pueden estar contenidas en especial tanto poliamidas parcialmente cristalinas (como se define anteriormente) como poliamidas amorfas o microcristalinas.

35 En una forma de realización preferida, la masa de moldeo de poliamida contiene junto al componente (a) también hasta un 20 % en peso, en especial hasta un 15 % en peso, referidos a la suma de los componentes a) a c), de por lo menos una poliamida amorfa o microcristalina (componente c)) a base de diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, ácidos dicarboxílicos y/o ácidos aminocarboxílicos, preferentemente con 6 a 36 átomos de carbono, y mezclas de tales homopoliamidas y/o copoliamidas. En esta forma de realización, las masas de moldeo contienen preferentemente del 2 al 20 % en peso, en especial del 3 al 15 % en peso de componente (c) referido a la suma de los componentes a) a c).

40 Para las poliamidas utilizadas de acuerdo con la invención preferentemente amorfas o microcristalinas (componente c) y/o copoliamidas se prefieren los siguientes sistemas:

45 poliamida a base de diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, ácidos dicarboxílicos, lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos, preferentemente con 6 a 36 átomos de carbono, o una mezcla de tales homopoliamidas y/o copoliamidas. Preferentemente se trata en el caso de las diaminas cicloalifáticas de MACM, IPD y/o PACM, con o sin sustituyentes adicionales. En el caso del ácido dicarboxílico alifático se trata preferentemente de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 36, preferentemente 8 a 20 átomos de carbono de disposición lineal o ramificada, en especial preferentemente con 10, 12, 13, 14, 16 o 18 átomos de carbono.

50 En ello, MACM se refiere a la denominación ISO bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, que está disponible en el mercado bajo el nombre comercial 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiecilohexilmetano como Laromin tipo C260 (n.º CAS 6864-37-5), preferentemente con punto de fusión entre -10 °C y 0 °C. Una cifra, como por ejemplo en MACM12, a este respecto se refiere a ácido dicarboxílico alifático lineal C12 (DDS, diácido dodecanoico), con el que la diamina MACM está policondensada.

55 TPS significa ácido isoftálico y PACM se refiere a la denominación ISO bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, que está disponible en el mercado bajo el nombre comercial 4,4'-diaminodiecilohexilmetano como tipo Dicykan (n.º CAS 1761-71-3), preferentemente con punto de fusión entre 30 °C y 45 °C.

60 Una homopoliamida seleccionada del grupo MACM12, MACM13, MACM14, MACM16, MACM18, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18 y/o una copoliamida seleccionada del grupo MACM12/PACM12, MACM13/PACM13, MACM14/PACM14, MACM16/PACM16, MACM18/PACM18. Igualmente posibles son mezclas de dichas poliamidas.

65 Poliamidas a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 18, preferentemente 8 a 14 átomos de carbono o una mezcla de tales homopoliamidas y/o copoliamidas, preferentemente a base de PXDA y/o MXDA, en especial

preferentemente a base de lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos, tratándose en el caso de los ácidos dicarboxílicos aromáticos preferentemente de TPS, ácido naftalenodicarboxílico y/o IPS.

5 Las poliamidas seleccionadas del grupo: MACM9-18, PACM9-18, MACMI/12, MACMI/MACMT, MACMI/MACMT/12, 6I6T/MACMI/MACMT/12, 3-6T, 6I6T, TMDT, 6I/MACMI/MACMT, 6I/PACMI/PACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 6I, 12/PACMI o 12/MACMT, 6/PACMT, 6/6I, 6/IPDT o mezclas de los mismos, pudiendo estar sustituido el 50 % en moles de IPS por TPS.

10 Las poliamidas nombradas, preferentemente amorfas o microcristalinas (componente c) tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea mayor de 40 °C, preferentemente mayor de 60 °C, más preferentemente mayor de 90 °C, muy en especial preferentemente mayor de 110 °C, en especial mayor de 130 °C y lo más preferentemente mayor de 150 °C. La viscosidad relativa en solución se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,3 a menos de 1,75 (medida en m-cresol, 0,5 % en peso), preferentemente en el intervalo entre 1,4 y 1,70 y en especial en el intervalo entre 1,5 y 1,70.

15 Las poliamidas c) poseen preferentemente un calor de fusión en el intervalo de 4 a 40 J/g, en especial en el intervalo de 4 a 25 J/g (determinado mediante DSC), las poliamidas amorfas tienen calores de fusión menores de 4 J/g. Preferentemente se utilizan poliamidas microcristalinas a base de diaminas MACM y PACM. Ejemplos de tales poliamidas son los sistemas PA MACM9-18/PACM9-18, utilizándose de acuerdo con la invención en especial PA MACM12/PACM12 con una parte de PACM mayor del 55 % en moles (referido a la cantidad total de diamina).

20 La composición de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención puede contener referidas a 100 partes en peso de los componentes a) a c), de 0 a 100 partes en peso de uno o varios aditivos habituales. Esto significa que cuando por ejemplo 0 partes en peso de los aditivos habituales están presentes en 100 partes en peso de los componentes a) a c), la composición consiste en general en un 100 % en peso de los componentes a) a c), o que, cuando por ejemplo 100 partes en peso de los aditivos habituales están presentes en 100 partes en peso de los componentes a) a c), la composición consiste en general en un 50 % en peso en los componentes a) a c).

25 Preferentemente, la composición de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención consiste en los componentes a) a c) y los aditivos habituales presentes dado el caso. Esto significa que la composición de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención puede presentar en especial del 0 al 50 % en peso de los aditivos y del 50 al 100 % en peso de los componentes a) a c), referidos a la cantidad total de la composición de poliamida-elastómero.

30 Los aditivos presentes dado el caso son en general aditivos disponibles en el mercado. Se seleccionan especialmente de los ya nombrados agentes de desmoldeo, protectores contra el envejecimiento, tales como antioxidantes, y aclaradores ópticos, agentes ignífugos, fotoestabilizantes, agentes de nucleación, antifúngicos, antimicrobianos, protectores contra la hidrólisis, etc., que se añaden preferentemente en la preparación del componente b). Además de eso puede tratarse de aditivos habituales, tales como cargas inorgánicas u orgánicas, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, pigmentos inorgánicos u orgánicos, tales como por ejemplo negro de humo o colorantes, agentes antiestáticos, agentes antiadherentes, etc.

35 Los aditivos nombrados pueden añadirse a la composición de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención en principio en cada etapa de su preparación, incluyendo la preparación de los componentes individuales a) a c). Así se añaden, como ya se ha mencionado, los agentes de desmoldeo mencionados de forma apropiada en la preparación del componente b) en el secado por pulverización, pudiéndose añadir adicionalmente en especial también protectores contra el envejecimiento, tales como antioxidantes.

40 De acuerdo con la invención se proporciona igualmente una pieza de moldeo que se puede obtener de una mezcla de poliamida-elastómero, como se describió anteriormente.

45 Las piezas de moldeo de este tipo poseen preferentemente un alargamiento de rotura de al menos el 20 %, en especial de al menos el 30 %, relativamente en relación con el valor de partida y medido en barras de tracción en una mezcla de agua/glicol (60:40) a 135 °C con una duración de almacenamiento de 500 h.

50 En estado seco, las piezas de moldeo presentan preferentemente un alargamiento de rotura de al menos el 150 %.

Igualmente, las piezas de moldeo muestran una alta flexibilidad, lo que se muestra en un módulo elástico de tracción preferido en barras de ensayo ISO en estado seco en el intervalo de 300 a 1500 MPa.

55 Preferentemente, la pieza de moldeo presenta una resistencia al impacto en probeta entallada a -30 °C, medida en barras de ensayo ISO, de al menos 10 kJ/m².

60 La pieza de moldeo presenta preferentemente un hinchamiento en aceite en IRM 903 después de 4d a una temperatura de 125 °C del 3 % como máximo.

65

La MVR (velocidad de volumen de fusión) a 275 °C y una carga de 21,6 kg se encuentra preferentemente en el intervalo de 50 a 200 cm³/10 min.

5 Los parámetros indicados anteriormente se determinan según los métodos o las normas nombrados en los ejemplos.

10 La mezcla de poliamida-elastómero de acuerdo con la invención encuentra aplicación en especial para la fabricación de piezas de moldeo o tubos mono- o multicapa lisos, ondulados o parcialmente ondulados, que están en contacto con medios líquidos que contienen agua, aceite, glicol, metanol, etanol o combustible. A ello pertenecen en especial aireaciones para carcasas del cigüeñal, conducciones mono- y multicapa tanto en el intervalo de presión negativa como de sobrepresión, así como conducciones de líquido de refrigeración en contacto con agua y/o glicol o conducciones que llevan aceite o están en contacto con aceite en el sector del automóvil.

15 Por medio de los siguientes ejemplos y figuras, el objeto de acuerdo con la invención debe poder explicarse más detalladamente sin querer limitar el mismo a las especiales formas de realización aquí mostradas.

Ejemplo 1

20 En la tabla 1 siguiente están representadas las composiciones de una mezcla de acuerdo con la invención frente a dos mezclas conocidas por el estado de la técnica (denominadas ejemplos comparativos 1 y 2).

| | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo 1 |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| Poliamida tipo A | 70,8 | 70,8 | 70,8 |
| Poliamida tipo B | 8 | 8 | 8 |
| Microgel tipo A (no inventivo) | 20 | | |
| Microgel tipo B (no inventivo) | | 20 | |
| Microgel tipo C (inventivo) | | | 20 |
| MB negro a base de PA12 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |

Para la preparación de las mezclas se utilizaron las siguientes sustancias de partida:

25 poliamida tipo A: poliamida 12 con $\eta_{rel}=2,11$, NH₂: 52 µeq/g, COOH: 15 µeq/g
 poliamida tipo B: poliamida 12 con $\eta_{rel}=1,65$, NH₂: 105 µeq/g, COOH: 10 µeq/g

30 Microgel tipo A (no inventivo): copolímero de butadieno: 68,8 %, acrilonitrilo: 26,7 %, HEMA: 1,5 %, TMPTMA: 3,0 %, preparado según la enseñanza del documento EP 1 152 030 A2; conversión de polimerización: 99 %; tratado mediante coagulación con solución acuosa de cloruro de calcio, secado y posterior molienda con agente de desmoldeo carbonato de calcio (añadido en la molienda - 5 % en peso, referido a la masa total de microgel y agente de desmoldeo) (figura 3)

35 El microgel B (no inventivo) y C (inventivo) se prepararon partiendo del mismo látex. La preparación del látex tuvo lugar mediante copolimerización de los monómeros butadieno y acrilonitrilo en proporción en peso 62/38 y 0,37 partes en peso de *tert*-dodecilmercaptano (Phillips Petroleum Corp.) sin adiciones de reticulantes y sin adiciones de un monómero adicional. La polimerización se inició a 30 °C mediante adición de peroxodisulfato de amonio (0,025 partes en peso) y trietanolamina (0,018 partes en peso). La polimerización tuvo lugar de forma parcialmente adiabática. A 45 °C y una conversión de polimerización del 90 % se activó posteriormente peroxodisulfato de amonio con 0,018 partes en peso. Con una conversión de polimerización del 97 % se detuvo con la adición de 0,08 partes en peso de dietilhidroxilamina. Tras la separación de los monómeros residuales y otros componentes volátiles mediante destilación de vapor de agua, el látex tuvo un contenido de sólidos del 48,5 % en peso, un valor de pH de 10,6 y un diámetro medio de partículas de 198 nm; el contenido de gel y el índice de hinchamiento (cada uno determinado en tolueno) eran: 90,5 % en peso y 7,6. La temperatura de transición vítrea era de -18 °C y la anchura de la etapa vítrea de 7 °C. Antes del tratamiento se mezcló el látex con 1,15 % en peso del antioxidante Wingstay L (producto de reacción butilado de p-cresol con dicitlopentadieno de la empresa Eliokem).

50 Microgel tipo B (no inventivo: tratado mediante coagulación con solución acuosa de cloruro de calcio, lavado, secado y posterior molienda con adición del agente de desmoldeo carbonato de calcio (5 % en peso, referido a la masa total de microgel y agente de desmoldeo) (figura 2).

55 Microgel tipo C (inventivo): el tratamiento del látex tuvo lugar mediante secado por pulverización con adición del agente de desmoldeo carbonato de calcio (5 % en peso referido a la masa total de microgel y agente de desmoldeo) (figura 1) (microgel disponible en el mercado Baymod N VPKA 8641 de Lanxess Deutschland GmbH).

La poliamida (a) y (c) así como el microgel (b) se dosificaron conjuntamente a la entrada de un extrusor de doble husillo (ZSK 30, Coperion) y se compusieron a temperaturas del cilindro de 200 a 280 °C, con una velocidad de rotación del husillo de 180 rpm y un volumen de trabajo de 12 kg/h. Las hebras que salían de la boquilla se enfriaron

en baño de agua y a continuación se granularon. Después del secado a 80 °C se moldearon las masas de moldeo hasta dar piezas de moldeo y probetas.

Las masas de moldeo preparadas se ensayaron como sigue:

- 5 MVR: (velocidad de volumen de fusión) a 275 °C según ISO 1133
 SZ: resistencia al impacto y resistencia al impacto en probeta entallada según ISO 179/1eU (Charpy)

10 El módulo elástico de tracción, resistencia a la rotura y alargamiento de rotura se obtuvieron según ISO 527 en barras de tracción ISO, norma ISO/CD 3167, tipo A1, 170x20/10x4 mm a una temperatura de 23 °C. Los valores mecánicos se determinaron en estado seco.

15 La viscosidad relativa (η_{rel}) se determinó a 20 °C en una solución al 0,5 % de m-cresol según la norma DIN EN ISO 307.

| | | Ej. comp. 1 | Ej. comp. 2 | P 12 (Tipo A) | Ej. 1 |
|---|-------------------------|-------------|-------------|---------------|-------|
| MVR(275 °C/5 kg) | cm ³ /10 min | 20 | n.m. | 27 | n.m. |
| MVR (275 °C/21,6 kg) | cm ³ /10 min | 205 | 135 | n.d. | 165 |
| módulo elástico | Mpa | 1110 | 1130 | 1600 | 1150 |
| resistencia a la tracción | Mpa | 39 | 41 | 45 | 45 |
| alargamiento de rotura | % | 210 | 240 | 230 | 250 |
| resistencia al impacto Charpy new, 23 °C | kJ/m ² | s.r. | s.r. | s.r. | s.r. |
| resistencia al impacto Charpy new, - 30 °C | kJ/m ² | s.r. | s.r. | s.r. | s.r. |
| resistencia al impacto en probeta entallada Charpy new, 23 °C | kJ/m ² | 90 | 80 | 8 | 100 |
| resistencia al impacto en probeta entallada Charpy new, 23 °C | kJ/m ² | 12 | 11 | 6 | 15 |
| hinchamiento en aceite | % en peso | 3,6 | 2,1 | 1,1 | 1,8 |
| semivida (ensayo de hidrólisis) | H | 115 | 210 | n.d. | 350 |
| n.d.: no determinado | | | | | |
| n.m.: no medible | | | | | |
| s.r.: sin rotura | | | | | |

20 Adicionalmente se determinó también la resistencia a la hidrólisis en comparación con las mezclas de los ejemplos comparativos. Para ello tuvo lugar un almacenamiento en una mezcla agua-glicol con una proporción de mezcla de 60 a 40 a 135 °C y con una duración de almacenamiento definida. Como glicol se utilizó el aditivo de refrigeración disponible en el mercado Havoline XLC. Para el almacenamiento se utilizaron barras de tracción con un espesor de 4 mm. En la Fig. 4 se reconoce que la mezcla de acuerdo con la invención presenta frente a las mezclas conocidas del estado de la técnica un alargamiento de rotura residual claramente más alto (en relación con el valor de partida). Mediante la utilización del microgel secado por pulverización de acuerdo con la invención pudo duplicarse la semivida en el ensayo de hidrólisis como media.

25

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de poliamida-elastómero que contiene

- 5 a) del 30 al 95 % en peso de al menos una poliamida parcialmente cristalina con una viscosidad en solución mayor o igual a 1,75, medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso a 20 °C según la norma DIN EN ISO 307,
 b) del 5 al 50 % en peso de al menos un elastómero que se prepara mediante polimerización en emulsión y posterior secado por pulverización del látex obtenido en la polimerización en emulsión,
 10 c) dado el caso de 0 al 20 % en peso de una o varias poliamidas con una viscosidad en solución menor de 1,75, medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso a 20 °C según la norma DIN EN ISO 307,

refiriéndose las indicaciones nombradas anteriormente de % en peso a la cantidad total de los componentes (a) a (c) y, referidos a 100 partes en peso de los componentes (a) a (c), de 0 a 100 partes en peso de uno o varios aditivos,
caracterizada por que el elastómero b) se prepara mediante polimerización en emulsión de

- 15 b1) ≥ 55 % en peso de al menos un dieno conjugado,
 b2) del 5 al 45 % en peso de acrilonitrilo,
 b3) dado el caso del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales polimerizables por radicales,
 20 b4) dado el caso del 0 al 20 % en peso de uno o varios monómeros polimerizables por radicales diferentes de b1) a b3),

refiriéndose las indicaciones de % en peso a la cantidad total de los componentes b1) a b4).

- 25 2. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 1,
caracterizada por que contiene, referidos a 100 partes en peso del elastómero b), de 0 a 10 partes en peso de uno o varios agentes de desmoldeo.

- 30 3. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que la poliamida parcialmente cristalina (a) está seleccionada del grupo que consiste en las poliamidas PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, sus copoliamidas así como sus mezclas y copolímeros de bloques de poliamida con segmentos blandos a base de poliésteres, poliéteres, polisiloxanos o poliolefinas, siendo la parte de poliamida de los copolímeros de bloques de poliamida al menos del 40 % en peso, y sus mezclas.

- 35 4. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que la poliamida parcialmente cristalina (a) presenta una viscosidad en solución, medida en solución de m-cresol, 0,5 % en peso, a 20 °C según la norma DIN EN ISO 307 en el intervalo de 1,75 a 2,4, en especial de 1,8 a 2,3.

- 40 5. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada por que el dieno conjugado (b1) se selecciona del grupo que consiste en butadieno, isopreno, 2-clorobutadieno y 2,3-diclorobutadieno.

- 45 6. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada por que el monómero polimerizable por radicales b4) diferente de b1) a b3) se selecciona del grupo compuesto por: estireno, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno, ácidos carboxílicos que contienen dobles enlaces, (met)acrilatos funcionalizados con amino, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, 2-vinil-piridina, 4-vinil-piridina, N-alil-urea y N-alil-tiourea, (met)acrilamidas y mezclas de los mismos.

- 50 7. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 6, seleccionándose los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico de (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo.

- 55 8. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 6, seleccionándose los (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

- 60 9. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 6, seleccionándose los ácidos carboxílicos que contienen dobles enlaces de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico.

- 65 10. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 6, seleccionándose los (met)acrilatos funcionalizados con amino de ésteres de ácido aminoalquil(met)acrílico primarios y ésteres de ácido aminoalquil(met)acrílico secundarios.

11. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 10, seleccionándose los ésteres de ácido aminoalquil(met)acrílico primarios de aminoetil(met)acrilato, aminopropil(met)acrilato y aminobutil(met)acrilato.
- 5 12. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 10, siendo el éster de ácido aminoalquil(met)acrílico secundario (met)acrilato de *terc*-butilaminoalquilo (C₂-C₄).
13. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 6, seleccionándose la metacrilamida de (met)acrilamida y (met)acrilamidas N-sustituidas una o dos veces.
- 10 14. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada por que** el monómero polifuncional polimerizable por radicales (b3) se selecciona de:
- monómeros polimerizables por radicales bi- o poliinsaturados, compuestos con 2 a 4 enlaces dobles C=C polimerizables así como acrilatos y metacrilatos polifuncionales de alcoholes C₂ a C₁₀ polihidroxílicos así como mezclas de los mismos.
- 15 15. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 14, seleccionándose el compuesto con 2 a 4 enlaces dobles de diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluilenbis(maleimida), triallimelilato.
- 20 16. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 14, seleccionándose los acrilatos y metacrilatos polifuncionales de alcoholes C₂ a C₁₀ polihidroxílicos de acrilatos y metacrilatos polifuncionales de etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol-1,4, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol con poliésteres insaturados de di- y polioles alifáticos.
- 25 17. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada por que** el elastómero b) se obtiene mediante reticulación a continuación de la polimerización en emulsión en presencia de uno o varios iniciadores radicálicos, seleccionados del grupo que consiste en: peróxidos orgánicos, compuestos azo orgánicos, compuestos di- y polimercaptánicos y cauchos de polisulfuro con grupos terminales mercapto.
- 30 18. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 17, seleccionándose los peróxidos orgánicos de peróxido de dicumilo, peróxido de *t*-butilcumilo, bis-(*t*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de di-*t*-butilo, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, 3,2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoilo), perbenzoato de *t*-butilo.
- 35 19. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 17, seleccionándose los compuestos azo orgánicos de azo-bis-isobutironitrilo y azo-bisciclohexanonitrilo.
- 40 20. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 17, seleccionándose los compuestos di- y polimercaptánicos de dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina.
21. Mezcla de poliamida-elastómero según la reivindicación 17, siendo los cauchos de polisulfuro terminados en mercapto productos de transformación terminados con mercapto de bis-cloroetilformal con polisulfuro de sodio.
- 45 22. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las anteriores reivindicaciones 1 a 21, **caracterizada por que** el elastómero b) se obtiene sin adición de un monómero polifuncional polimerizable por radicales b3) mediante polimerización a temperaturas ≥ 10 °C y polimerización con conversiones ≥ 70 % en moles, referidos a la cantidad total de la mezcla de monómeros utilizada.
- 50 23. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizada por que** la cantidad de acrilonitrilo b2) en el elastómero b) se encuentra en el intervalo del 10 al 40 % en peso, en especial en el intervalo del 28 al 35 % en peso, referida a la cantidad de los componentes (b1) a (b3).
- 55 24. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** está contenido del 5 al 40 % en peso, en especial del 10 al 30 % en peso del elastómero (b).
25. Mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la mezcla de poliamida-elastómero presenta una MVR (velocidad de volumen de fusión) a 275 °C y una carga de 21,6 kg en el intervalo de 50 a 200 cm³/10 min, medida según DIN ISO 1133: 1991.
- 60 26. Pieza de moldeo obtenible de una mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones anteriores.
27. Pieza de moldeo según la reivindicación 26 en forma de una carcasa de cigüeñal o en forma de conducciones mono- o multicapa lisas, onduladas o parcialmente onduladas, por ejemplo, conducciones de líquido refrigerante.
- 65 28. Utilización de la mezcla de poliamida-elastómero según una de las reivindicaciones 1 a 25 para la fabricación de

ES 2 552 223 T3

piezas de moldeo que están en contacto con medios líquidos que contienen agua, aceite, glicol, metanol, etanol y/o combustible en el sector del automóvil.

Figura 1:

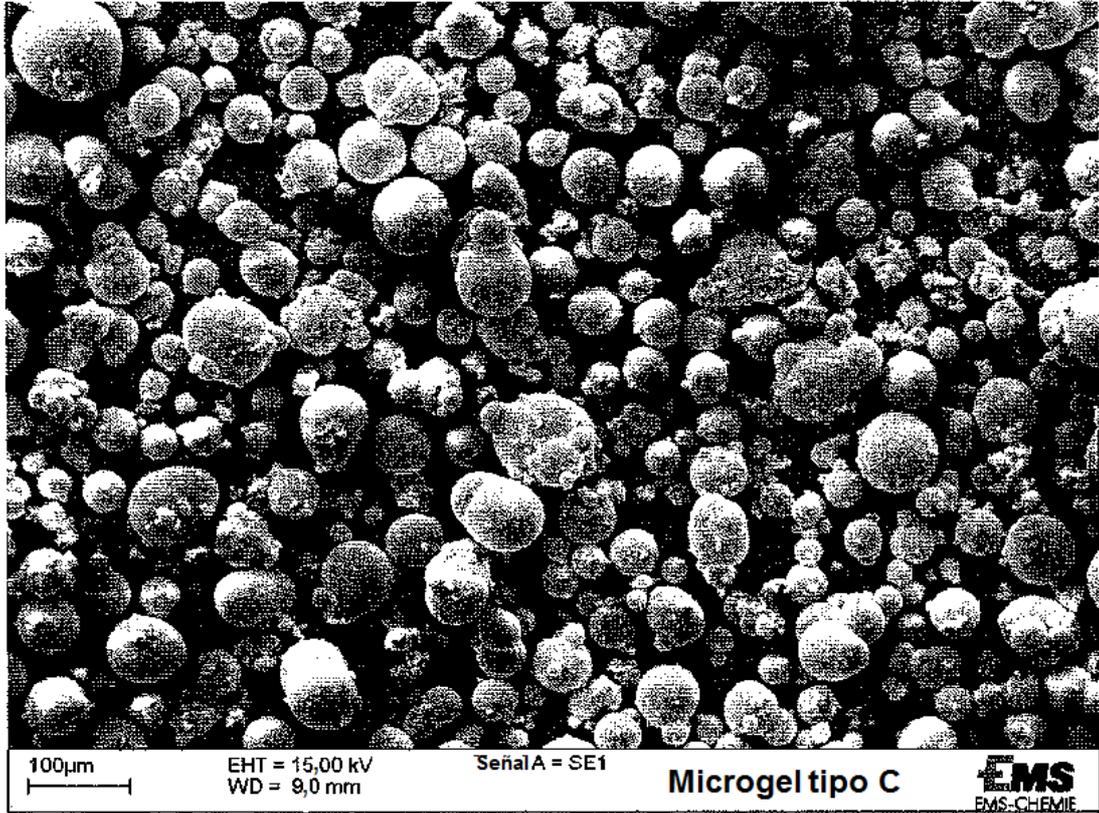


Figura 2 :

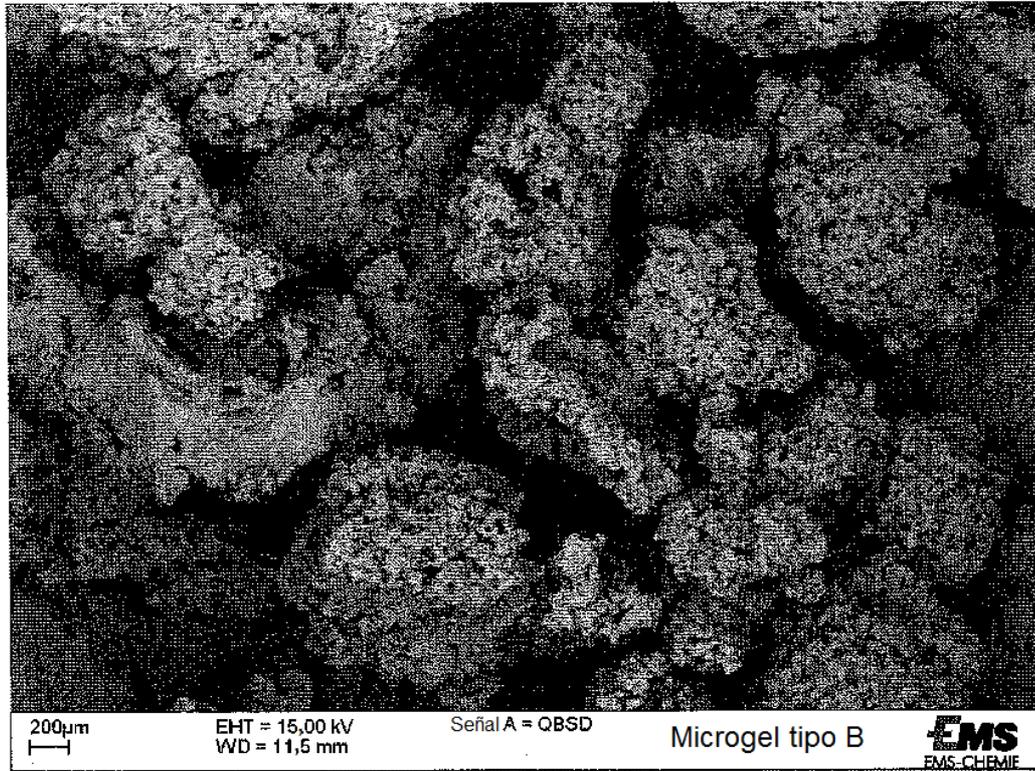


Figura 3:

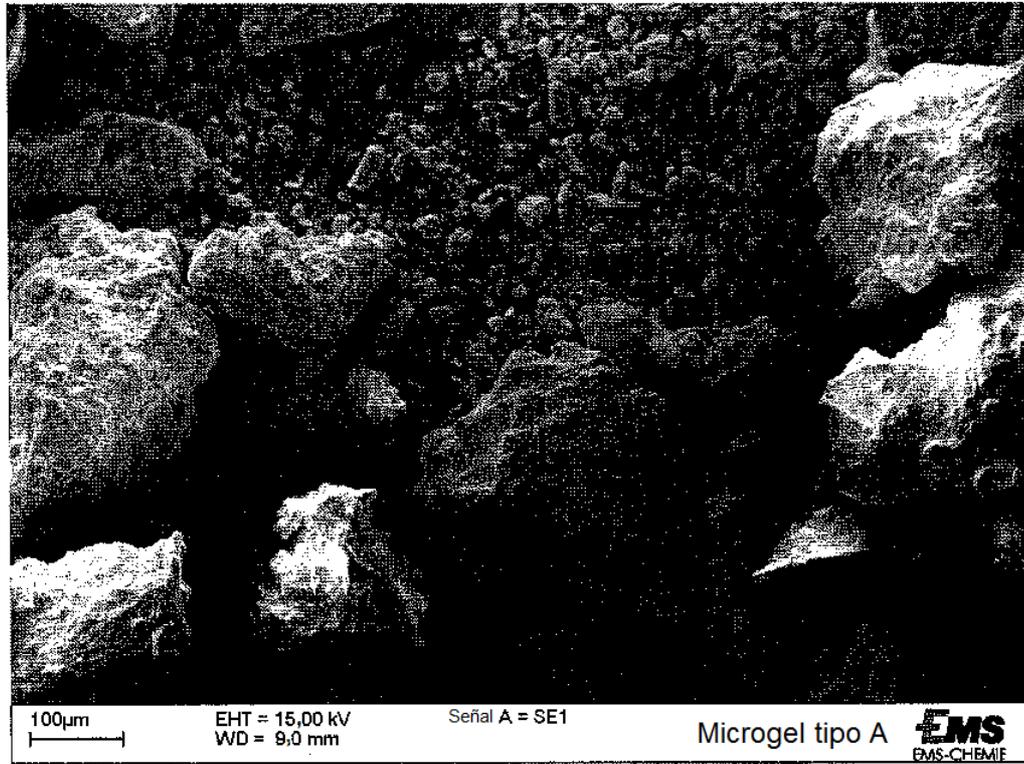


Figura 4 :

