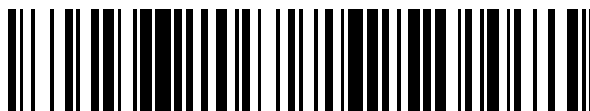


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 054**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/26** (2006.01)

**C08K 7/14** (2006.01)

**C08L 77/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2014 E 14162997 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2927263**

54 Título: **Masas de moldeo de poliamida, especialmente para la fabricación de piezas moldeadas en el sector del agua potable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.04.2016**

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)  
Via Innovativa 1  
7013 Domat / Ems, CH**

72 Inventor/es:

**HEWEL, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 568 054 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

Masas de moldeo de poliamida, especialmente para la fabricación de piezas moldeadas en el sector del agua potable

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una masa de moldeo de poliamida, especialmente para uso en el sector del agua potable, es decir, para la fabricación de piezas moldeadas con resistencia a la presión interna a largo plazo mejorada a temperaturas por encima de la ambiente y a las que en el uso convencional la masa de moldeo procesada se pone en contacto con el agua potable.

10

**Estado de la técnica**

Las poliamidas o copoliamidas parcialmente aromáticas parcialmente cristalinas se desarrollaron para su uso en ambientes a alta temperatura y destacan, especialmente a un contenido de al menos el 50 % en moles de unidades de tereftalamida semialifática, por sus propiedades termomecánicas especialmente buenas. El punto de fusión de las poliamidas de este tipo se encuentra normalmente en el intervalo de 270 a 330 °C.

15

Aplicaciones exigentes en el sector sanitario, y especialmente en contacto con agua potable, requieren además una alta presión de rotura y una alta resistencia a la presión interna a largo plazo en contacto con agua o medios que contienen agua. A este respecto, la utilidad práctica de una masa de moldeo de plástico para un componente, como, por ejemplo, un tubo presurizado, se determina mediante su comportamiento a largo plazo bajo tensión hidrostática considerando las condiciones de operación previstas. Normalmente, el comportamiento del material se especifica por su tensión circunferencial a la que la vida útil que cabe esperar de un tubo del plástico que va a investigarse asciende a 50 años a una temperatura ambiente de 20 °C y usando agua como medio de ensayo. Desarrollos más recientes van ahora dirigidos a generar masas de moldeo cuya resistencia a la presión interna esté diseñada o bien para mayores tensiones circunferenciales o bien para mayores temperaturas, o dado el caso para ambas.

20

25

La mayoría de las poliamidas parcialmente aromáticas cumplen estos requisitos a temperaturas en el intervalo de temperatura ambiente a aproximadamente 50 °C, pero no para temperaturas de 60 °C o superiores. Así, por ejemplo, las copoliamidas PA 6T/66 o PA 10T/1012 poseen una rigidez insuficiente (módulo de elasticidad a la tracción) y resistencia a la tracción a 80 °C en contacto con agua o medios que contienen agua y solo alcanzan una resistencia a la presión interna a largo plazo baja de menos de 100 horas a 80 °C.

30

35

Los materiales que se utilizan en la instalación de agua potable (objetos utilitarios) deben estar hechos según DIN 1988 de manera que el agua potable no se perjudique inadmisiblemente en su calidad alimentaria.

La directriz para la evaluación higiénica de materiales orgánicos en contacto con agua potable (Directriz KTW, estado: 16.05.2007) describe, entre otros, una prueba de agua templada (60 ± 2) °C y una prueba de agua caliente a (85 ± 2) °C (realización de la prueba de migración correspondientemente a DIN EN 12873-1: 2004 y -2: 2005) y establece tasas de migración específicas para la "liberación de carbono" en contacto con el agua potable. A este respecto no debe superarse el valor indicativo de 12,5 mg C/m<sup>2</sup>d en la 7ª extracción. La concentración de carbono en la que se basa la tasa de migración, que se determina aquí, se corresponde con la concentración total de carbono orgánico disuelto (carbono orgánico total o abreviado COT) después del séptimo ciclo de extracción.

40

45

Generalmente, la cantidad de sustancia extraíble, y por tanto el valor de COT, aumenta al aumentar la temperatura, de manera que con el mismo material polímero se logran diferentes valores de extracto a 23 °C (agua fría), 60 °C (agua templada) y 85 °C (agua caliente). Así, algunos plásticos tienen bajos valores de COT conforme a KTW a temperatura ambiente, pero altos valores de COT a 60 u 85 °C, de manera que no están autorizados para el sector del agua templada y caliente.

50

El documento EP-A-2 650 331 describe una mezcla de poliamida reforzada con fibra, que contiene 10 al 50 % en peso de una poliamida parcialmente cristalina, preferiblemente de una poliamida alifática, 5 al 30 % en peso de una poliamida amorfa, 30 al 65 % en peso de cargas fibrosas, así como dado el caso otros aditivos. La masa de moldeo, o las piezas fabricadas a partir de la misma, deberán presentar un bajo encogimiento durante el procesamiento, una buena superficie, estabilidad dimensional y una baja migración en agua potable. Pero las mezclas según la invención basadas en PA66 y PA 6I/6T amorfa (con una alta proporción de unidades de 6I) tienen a 80 °C en contacto con agua una resistencia demasiado baja y presión de rotura demasiado baja y una resistencia a la presión interna a largo plazo demasiado baja que las que serían adecuadas y autorizadas para aplicaciones en agua potable a alta temperatura y alta presión. Los valores de migración del agua potable citados según la directriz para la evaluación higiénica de materiales orgánicos en contacto con agua potable (Directriz KTW) de la Oficina federal de medioambiente se encuentran con 24,5 mg C/m<sup>2</sup>d por encima del límite de 12,5 mg C/m<sup>2</sup>d para la 7ª extracción a 60 °C y con 70,2 mg C/m<sup>2</sup>d por encima del límite de 12,5 mg C/m<sup>2</sup>d para la 7ª extracción a 85 °C.

55

60

65

El documento WO-A-2008/022910 describe masas de moldeo de poliamida reforzadas con fibra de vidrio basadas en poliamidas con un número de grupo terminales amino de por lo menos 50 mmol/kg, que deberán presentar una resistencia al envejecimiento y a la hidrólisis mejorada. Preferiblemente se utilizan poliamidas alifáticas.

5 El documento US-A-2003/0050376 describe masas de moldeo de poliamida parcialmente aromática estabilizadas con cobre para aplicaciones en el sector de la maquinaria para automóviles con resistencia mejorada al agua y productos químicos. Las poliamidas parcialmente aromáticas tienen una concentración de grupos terminales amino de como máximo 15 mmol/kg.

10 El documento EP-A-0 827 976 se refiere a masas de moldeo de poliamida mejoradas con respecto a la resistencia termo-oxidativa que contienen, entre otros, estabilizadores de cobre y presentando las poliamidas como máximo 40 mmol/kg de grupos terminales carboxilo.

15 El documento JP-A-63-161021 se refiere a masas de moldeo con buena resistencia al envejecimiento térmico, que contienen poliamidas parcialmente aromáticas con grupos terminales ajustados controladamente. La diferencia entre los grupos terminales carboxilo y amino asciende a al menos 50 mmol/kg, predominando siempre los grupos terminales carboxilo.

20 Los documentos del estado de la técnica dan a conocer, como se ha mostrado arriba, enseñanzas contradictorias en cuanto a la mejora de la resistencia a la hidrólisis y el calor, como una mejora tal que es de alcanzar. Alguna vez se postula una mejor resistencia si predominan los grupos terminales amino, otras veces un exceso de grupos terminales carboxilo deberá proporcionar el mismo efecto. Otros documentos postulan, por el contrario, determinados límites superiores o inferiores para grupos terminales amino y carboxilo, sin que de esto resulte un cuadro coherente en el contexto de la mejora de la resistencia de poliamidas parcialmente aromáticas en contacto con agua.

25 Como antecedentes generales se remite adicionalmente al documento WO2009055948, que da a conocer el uso de una masa de moldeo como pieza moldeada para agua potable con los siguientes constituyentes: (A) 30 al 100 % en peso de mezcla de poliamidas, que contiene una homopoliamida o copoliamida parcialmente cristalina alifática y una homopoliamida o copoliamida transparente, o una mezcla de aquellas poliamidas y (B) entre el 0 y el 70 % en peso de cargas y sustancias de refuerzo, así como dado el caso adyuvantes y aditivos.

30 Como antecedentes generales se remite adicionalmente al documento WO2013026779, que da a conocer una composición de poliamida con un óxido metálico con alta reflectividad en la pieza moldeada con alto grado de blancura y reflectancia después del envejecimiento térmico, adecuada para aplicaciones en LED.

### Descripción de la invención

40 La invención se basa, entre otros, en el objetivo de poner a disposición una masa de moldeo mejorada para la fabricación de un cuerpo moldeado para agua potable, especialmente una masa de moldeo mejorada que también puede ser autorizada para el contacto con agua potable de alta temperatura y que, cuando se procesa dando cuerpos moldeados, posee una resistencia a la presión interna a largo plazo según ISO 1167-1 e ISO 1167-2 en agua a 80 °C y 45 bar de carga de al menos 1000 h, preferiblemente al menos 1500 h. Además, las masas de moldeo alcanzan preferiblemente los límites de migración requeridos para agua potable para aplicaciones de agua caliente (85 °C, uso a largo plazo) y poseen una alta presión de rotura a 23 °C, una alta resistencia/módulo de elasticidad a 80 °C, bajo encogimiento durante el procesamiento, buena superficie, alta estabilidad dimensional y baja distorsión.

50 Este objetivo se alcanza mediante una masa de moldeo de poliamida, como se define en las reivindicaciones, respectivamente mediante piezas moldeadas, como se definen en las reivindicaciones. Concretamente, la presente invención se refiere a una masa de moldeo de poliamida de los siguientes constituyentes (A)-(F):

(A) 25 - 74,9 % en peso de al menos una poliamida 6T/6I parcialmente aromática parcialmente cristalina, formada por:

- 55 (a1) 65 al 82 % en moles de ácido tereftálico referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados;  
 (a2) 18 al 35 % en moles de ácido isoftálico referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados;  
 (a3) 1,6-diaminohexano;  
 (a4) al menos un ácido carboxílico monofuncional;  
 60 (a5) un compuesto de fósforo.

A este respecto, los constituyentes individuales del componente (A) se utilizan en determinadas relaciones. Concretamente, los constituyentes (a1)-(a5) anteriormente citados son válidos con las siguientes condiciones:

65 primera condición: la relación molar del componente (a3) con respecto a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)) es por lo menos 1,04. Es decir, en la polimerización, las sustancias de partida se utilizan

de forma que esté presente un exceso de diamina considerable, siendo la relación molar del componente (a3) con respecto a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)) como máximo 1,10;  
segunda condición: la relación molar del componente (a4) con respecto al componente (a3) se encuentra en el intervalo de 0,41-0,08 (es decir, 1-8 % en moles). Es decir, hay una proporción definida de un ácido carboxílico monofuncional con respecto a la proporción de diamina.

Mediante estas dos condiciones se garantiza que en la fabricación del sistema 6T/6I se realice una regulación muy específica y se forme una estructura de grupos terminales muy específica que inesperadamente es esencialmente responsable de que resulten las propiedades especiales según la invención.

Además, la masa de moldeo de poliamida contiene los siguientes componentes:

- (B) 25 - 60 % en peso de sustancias de refuerzo fibrosas (especialmente fibras de vidrio autorizadas para el contacto con alimentos);
- (C) 0 - 30 % en peso de cargas en partículas según la reivindicación 1;
- (D) 0,1 - 2,0 % en peso de estabilizadores del calor, con la condición de que no estén contenidos estabilizadores que contienen cobre en su interior;
- (E) 0 - 2 % en peso de negro de humo;
- (F) 0 - 4 % en peso de adyuvantes y/o aditivos, distintos de C, D y E;

representando la suma de los componentes (A)-(E) el 100 % en peso.

Ninguno de los documentos del estado de la técnica mencionados describe una masa de moldeo de poliamida con la composición reivindicada, menos aún la idoneidad de una masa de moldeo de poliamida tal para el sector de las piezas moldeadas en el sector del agua potable, y los usos completamente distintos en estos documentos tampoco pueden sugerir una idoneidad tal. Especialmente no pueden hacer suponer al experto que una masa de moldeo tal esté en condiciones de alcanzar la excelente resistencia a la presión interna a largo plazo a mayor temperatura y valores de COT bajos para aplicaciones de este tipo.

Un elemento esencial de la invención consiste, por tanto, entre otros, en haber apreciado que la mezcla específica propuesta realmente puede presentar inesperadamente, por una parte, una alta resistencia a la presión interna a largo plazo a temperaturas más altas y, por otra parte, un valor de COT muy bajo y a los grados de refuerzo especificados (proporción del componente B) todavía puede procesarse muy bien.

En el caso del componente (A) se trata preferiblemente de una poliamida parcialmente aromática 6T/6I, formada por el componente (a1) 68 al 78 % en moles de ácido tereftálico, preferiblemente 69 al 75 % en moles de ácido tereftálico, referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)).

Según una forma de realización preferida, la relación molar del componente (a3) con respecto a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)) se encuentra en el intervalo de 1,045-1,10, preferiblemente en el intervalo de 1,05-1,08, de forma especialmente preferible en el intervalo de 1,055-1,075. También hay, como ya se ha mencionado anteriormente, un exceso de diamina considerable.

Con el componente (a4), la poliamida 6T/6I se construye con la ayuda de al menos un ácido carboxílico monofuncional alifático o cicloalifático o aromático, preferiblemente un ácido monocarboxílico aromático, encontrándose la concentración del ácido carboxílico monofuncional en el intervalo del 1 al 8 % en moles, preferiblemente 1 al 5 % en moles, o 1,2 al 3,0 y con especial preferencia en el intervalo del 1,5 al 2,5 % en moles, referido al contenido de diamina. Concretamente, esto significa preferiblemente que la relación molar del componente (a4) con respecto al componente (a3) se encuentra en el intervalo de 0,01-0,08, preferiblemente en el intervalo de 0,012 a 0,050 o 0,014-0,030, de forma especialmente preferible en el intervalo de 0,015-0,025.

Según otra forma de realización preferida de la invención, el ácido carboxílico monofuncional está seleccionado del grupo constituido por: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico y ácido benzoico, o mezclas de los mismos.

La relación molar de ácido carboxílico monofuncional con respecto al exceso de diamina (diferencia entre la concentración de diamina y de ácidos dicarboxílicos) es preferiblemente por lo menos 0,15 o 0,20 y con especial preferencia por lo menos 0,25. Concretamente, esto significa preferiblemente que la proporción del componente (a4) referida al exceso de diamina, entendido como la diferencia entre la proporción del componente (a3) en moles y la proporción de la suma de los componente de diácido (a1) y (a2) en moles, se encuentra en el intervalo del 15 al 100 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 20-80 % en moles, de forma especialmente preferible en el intervalo del 25 al 50 % en moles.

La poliamida 6T/6I se construye con la ayuda de un compuesto de fósforo preferiblemente inorgánico u orgánico, encontrándose el contenido de fósforo referido a la mezcla anhidra (suma de todos los pesos iniciales sin agua, es decir, suma de los componentes (a1) a (a5)) en el intervalo de 40 - 400 ppm (ppm referidas respectivamente al

peso), preferiblemente 60 - 300 ppm, y especialmente en el intervalo de 70 a 150 ppm. Los compuestos de fósforo preferidos son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico y/o sus sales con cationes de mono a trivalentes como, por ejemplo, Na, K, Mg, Ga, Zn o Al y/o sus ésteres como fosfato de trifenilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tris-(nonilfenilo), o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente el ácido hipofosforoso y el hidrogenohipofosfito de sodio monohidratado.

Con respecto a las propiedades del procesamiento posterior ha demostrado ser además ventajoso que la poliamida (A) presente una viscosidad en disolución ( $\eta_{rel}$ ) entre 1,4 y 1,8, de forma especialmente preferible entre 1,45 y 1,7, y/o posea una temperatura de transición vítrea  $T_g$  por encima de 120 °C, preferiblemente por encima de 125 °C, de forma especialmente preferible por encima de 130 °C. También ha demostrado ser ventajoso que la poliamida parcialmente cristalina (A) tenga una temperatura de fusión en el intervalo de 300 - 330 °C y una entalpía de fusión en el intervalo de 30-70 J/g, especialmente en el intervalo de 40-65 J/g. La masa de moldeo de poliamida contiene como **componente (B)** 25-60 % en peso de sustancias de refuerzo fibrosas. El componente (B) está presente preferiblemente en una proporción en el intervalo del 30-60 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 35-55 % en peso, en la masa de moldeo de poliamida.

Según una forma de realización preferida, las sustancias de refuerzo fibrosas del componente (B) se utilizan en forma de fibras de vidrio, preferiblemente en forma de fibras de vidrio autorizadas para el contacto con alimentos.

Las fibras de vidrio pueden usarse, por ejemplo, en forma de las llamadas fibras cortas (por ejemplo, vidrio cortado con una longitud de 0,2-20 mm) o fibras continuas (mechas). Las fibras de vidrio (B) pueden presentar diferentes superficies de la sección transversal, prefiriéndose fibras de vidrio con sección transversal circular (fibras redondas) y con sección transversal no circular (fibras planas).

Las fibras de vidrio con sección transversal circular, es decir, las fibras de vidrio redondas, tienen preferiblemente un diámetro en el intervalo de 5-20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en el intervalo de 5-13  $\mu\text{m}$ , y con especial preferencia en el intervalo de 6-10  $\mu\text{m}$ . Se utilizan preferiblemente como fibra de vidrio corta (vidrio cortado con una longitud de 0,2 a 20 mm, preferiblemente 2-12 mm).

En el caso de las fibras de vidrio planas, es decir, las fibras de vidrio con superficie de la sección transversal no circular, se utilizan preferiblemente aquellas con una relación dimensional del eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundario perpendicular al mismo de más de 2,5, preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 6, especialmente en el intervalo de 3 a 5. Estas llamadas fibras de vidrio planas presentan una superficie de la sección transversal ovalada, elíptica, elíptica provista de constricción (constricciones) (llamada fibra de capullo), poligonal, rectangular o casi rectangular. Otra característica caracterizadora preferida de las fibras de vidrio planas utilizadas consiste en que la longitud del eje de la sección transversal principal se encuentra preferiblemente en el intervalo de 6 a 40  $\mu\text{m}$ , especialmente en el intervalo de 15 a 30  $\mu\text{m}$ , y la longitud del eje de la sección transversal secundario en el intervalo de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , especialmente en el intervalo de 4 a 10  $\mu\text{m}$ . A este respecto, las fibras de vidrio planas presentan una densidad de relleno lo más alta posible, es decir, la sección transversal del vidrio llena un rectángulo imaginario que encierra la sección transversal de la fibra de vidrio con la mayor precisión posible al menos el 70 %, preferiblemente al menos el 80 %, y de forma especialmente preferible al menos el 85 %.

Para el refuerzo de las masas de moldeo según la invención también pueden usarse mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular y no circular, predominando preferiblemente la proporción de fibras de vidrio planas, es decir, representa más del 50 % en peso de la masa total de las fibras.

Preferiblemente, el componente (B) está seleccionado del grupo constituido por: fibras de vidrio E (éstas están constituidas según ASTM D578-00 por 52-62 % de dióxido de silicio, 12-16 % de óxido de aluminio, 16-25 % de óxido de calcio, 0-10 % de bórax, 0-5 % de óxido de magnesio, 0-2 % de óxidos alcalinos, 0-1,5 % de dióxido de titanio y 0-0,3 % de óxido de hierro; preferiblemente tienen una densidad de  $2,58 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ , un módulo de elasticidad a la tracción de 70-75 GPa, una resistencia a la tracción de 3000-3500 MPa y un alargamiento a la rotura de 4,5-4,8 %), fibras de vidrio A (63-72 % de dióxido de silicio, 6-10 % de óxido de calcio, 14-16 % de óxido de sodio y de potasio, 0-6 % de óxido de aluminio, 0-6 % de óxido de boro, 0-4 % de óxido de magnesio), fibras de vidrio C (64-68 % de dióxido de silicio, 11-15 % de óxido de calcio, 7-10 % de óxido de sodio y de potasio, 3-5 % de óxido de aluminio, 4-6 % de óxido de boro, 2-4 % de óxido de magnesio), fibras de vidrio D (72-75 % de dióxido de silicio, 0-1 % de óxido de calcio, 0-4 % de óxido de sodio y de potasio, 0-1 % de óxido de aluminio, 21-24 % de óxido de boro), fibras de basalto (fibra mineral con la composición aproximada: 52 % de  $\text{SiO}_2$ , 17 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9 % de  $\text{CaO}$ , 5 % de  $\text{MgO}$ , 5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5 % de óxido de hierro, así como otros óxidos metálicos), fibras de vidrio AR (55-75 % de dióxido de silicio, 1-10 % de óxido de calcio, 11-21 % de óxido de sodio y de potasio, 0-5 % de óxido de aluminio, 0-8 % de óxido de boro, 0-12 % de dióxido de titanio, 1-18 % de óxido de circonio, 0-5 % de óxido de hierro), así como mezclas de los mismos.

Una forma de realización preferida del componente (B) son fibras de vidrio de alta resistencia basadas en el sistema ternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio o en el sistema cuaternario dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio-óxido de calcio, ascendiendo la suma de los contenidos de dióxido de silicio, óxido de

aluminio y óxido de magnesio por lo menos al 78 % en peso, preferiblemente por lo menos al 87 %, y con especial preferencia por lo menos al 92 % referido a la composición de vidrio total. Concretamente, preferiblemente se utiliza una composición del 58-70 % en peso de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), 15-30 % en peso de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 5-15 % en peso de óxido de magnesio (MgO), 0-10 % en peso de óxido de calcio (CaO) y 0-2 % en peso de otros óxidos como, por ejemplo, dióxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) u óxido de litio (Li<sub>2</sub>O). En otra forma de realización, la fibra de vidrio de alta resistencia posee una composición de 60-67 % en peso de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), 20-28 % en peso de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 7-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), 0-9 % en peso de óxido de calcio (CaO), así como 0-1,5 % en peso de otros óxidos como, por ejemplo, dióxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de litio (Li<sub>2</sub>O).

Se prefiere especialmente que la fibra de vidrio de alta resistencia presente la siguiente composición: 62-66 % en peso de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), 22-27 % en peso de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8-12 % en peso de óxido de magnesio (MgO), 0-5 % en peso de óxido de calcio (CaO), 0-1 % en peso de otros óxidos como, por ejemplo, dióxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de litio (Li<sub>2</sub>O).

La fibra de vidrio de alta resistencia posee una resistencia a la tracción superior o igual a 3700 MPa, preferiblemente de por lo menos 3800 o 4000 MPa, un alargamiento a la rotura de al menos el 4,8 %, preferiblemente de por lo menos el 4,9 o el 5,0 %, y un módulo de elasticidad a la tracción superior a 75 GPa, preferiblemente de más de 78 u 80 GPa, determinándose estas propiedades del vidrio en fibras individuales (filamento individual immaculado) con un diámetro de 10 µm y una longitud de 12,7 mm a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del aire del 50 %. Ejemplos concretos de estas fibras de vidrio de alta resistencia del componente (B1) son fibras de vidrio S de Owens Corning con ensimaje 995, fibras de vidrio T de Nittobo, HiPertex de 3B, fibras de vidrio HS4 de Sinoma Jinjing Fiberglass, fibras de vidrio R de Vetrotex, así como fibras de vidrio S-1 y S-2 de AGY.

Las fibras de vidrio utilizadas según la invención, por ejemplo, como mecha (fibras continuas) presentan preferiblemente un diámetro (en el caso de fibras de vidrio redondas) o un eje de la sección transversal secundario (en el caso de fibras de vidrio planas) de 8 a 20 µm, preferiblemente de 12 a 18 µm, pudiendo ser la sección transversal de las fibras de vidrio redonda, ovalada, elíptica, elíptica provista con constricción (constricciones), poligonal, rectangular o casi rectangular. Se prefieren especialmente las llamadas fibras de vidrio planas con una relación de los ejes de la sección transversal, es decir, una relación de los ejes de la sección transversal principal con respecto a secundario, de 2,5 a 5. Las fibras continuas pueden fabricarse a partir de los tipos de vidrio anteriormente descritos, prefiriéndose fibras continuas basadas en vidrio E y los tipos de vidrio de alta resistencia. Estas fibras continuas se incorporan en las masas de moldeo de poliamida según la invención mediante procedimientos conocidos para la fabricación de pellas alargadas reforzadas con fibra larga, especialmente mediante procedimientos de pultrusión, en los que la hebra de fibra continua (mecha) se satura completamente con el fundido polimérico y a continuación se enfría y se corta. La pella alargada reforzada con fibra larga obtenida de este modo y manera, que presenta preferiblemente una longitud de pella de 3 a 25 mm, especialmente de 4 a 12 mm, puede tratarse posteriormente con los procesos de procesamiento habituales (como, por ejemplo, moldeo por inyección, compresión) para dar piezas moldeadas.

Se prefieren como componente (B) fibras de vidrio de vidrio E, con sección transversal no circular (fibras planas) y con una relación de ejes del eje de la sección trasversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundario de por lo menos 2,5, y/o fibras de vidrio de alta resistencia con sección transversal circular o no circular y una composición de vidrio, basado esencialmente en los componentes dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de magnesio, ascendiendo la proporción de óxido de magnesio (MgO) al 5 - 15 % en peso y la proporción de óxido de calcio al 0 - 10 % en peso.

Las fibras de vidrio del componente (B) presentan preferiblemente como fibras de vidrio E planas una densidad de 2,54 - 2,62 g/cm<sup>3</sup>, un módulo de elasticidad a la tracción de 70 - 75 GPa, una resistencia a la tracción de 3000 - 3500 MPa y un alargamiento a la rotura de 4,5 - 4,8 %, determinándose las propiedades mecánicas en fibras individuales con un diámetro de 10 µm y una longitud de 12,7 mm a 23 °C y una humedad relativa del aire del 50 %.

Las fibras de vidrio según la invención pueden estar provistas de un ensimaje adecuado para termoplásticos, especialmente para poliamida, que contiene un promotor de la adhesión basado en un compuesto de amino o epoxisilano.

Se prefieren fibras de vidrio que también estarán autorizadas en el futuro para el contacto con alimentos o agua potable. En este contexto se remite al reglamento UE 10/2011 para la autorización para alimentos y la Recomendación 52 de BfR (Instituto federal para la evaluación de riesgo) para el contacto con agua potable. Especialmente se prefieren fibras de vidrio en las que para la cantidad total de adyuvantes de procesamiento (especialmente ensimaje) referida a la superficie de las fibras de vidrio no se supera un valor de 0,25 g/m<sup>2</sup> y/o los adyuvantes de procesamiento están seleccionados preferiblemente exclusivamente de las listas positivas del reglamento UE 10/2011 (Art. 22(4) junto con la lista según el Anexo I, la lista en este Anexo I se incluye explícitamente en la divulgación de esta solicitud) y la Recomendación 52 de la BfR de 1.1.2012 (aditivos para cargas).

Según otra forma de realización preferida, la masa de moldeo puede contener como **componente (C)** otras cargas. El componente (C) está presente preferiblemente en una proporción en el intervalo de como máximo el 20 % en peso, preferiblemente en el intervalo de como máximo el 10 % en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo del 0,1-5 % en peso en la masa de moldeo de poliamida.

5 Las cargas en partículas del componente (C) está seleccionadas como cargas, dado el caso en forma superficialmente tratada, seleccionadas del grupo constituido por: talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio macizas o huecas, vidrio molido, especialmente fibras de vidrio molidas, compuestos metálicos y/o aleaciones permanentemente magnéticos o magnetizables, así como mezclas de los elementos de este grupo. Como carga se prefieren especialmente microesferas de vidrio con un diámetro promedio en el intervalo de 5 a 100 µm, ya que éstas confieren a la pieza moldeada propiedades tendencialmente isotrópicas y así permiten la fabricación de piezas moldeadas con baja distorsión.

15 Como carga, las masas de moldeo termoplásticas según la invención también pueden contener preferiblemente una carga en partículas o una mezcla de dos o más cargas diferentes, también en combinación con sustancias de refuerzo.

20 Además, la masa de moldeo de poliamida propuesta contiene como **componente (D)** 0,1-2,0 % en peso de estabilizadores del calor. El componente (D) está presente preferiblemente en una proporción en el intervalo del 0,1-1,5 % en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo del 0,2-1,0 % en peso, en la masa de moldeo de poliamida.

25 Según otra forma de realización preferida, los estabilizadores del calor del componente (D) están seleccionados del grupo de estabilizadores del calor basados en fenol, estabilizadores del calor basados en fosfito, estabilizadores del calor basados en amina, o mezclas o combinaciones de los mismos, seleccionándose de forma especialmente preferible el componente (D) del siguiente grupo: bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida] de N,N'-hexametileno, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), o mezclas de los mismos.

30 Como cada estabilización orgánica representa una posible fuente de C en lo referente a la determinación de COT según la directriz KTV, deberán evitarse mayores concentraciones de estabilizadores. Por tanto, preferiblemente se mantiene una concentración máxima de aditivos estabilizantes (componente D) del 0,5 % en peso referido a la matriz de poliamida. Para también garantizar que ninguna otra fuente de C no deseada esté contenida en la masa de moldeo de poliamida, ha demostrado ser ventajoso que la proporción de componente (D) se mantenga lo más baja posible, así, por ejemplo, presentando la masa de moldeo de poliamida como máximo el 0,5 por ciento en peso del componente (D). Estabilizadores preferidos son compuestos de fenol y/o fosfito como, por ejemplo, Irganox 245, Irganox 1010, Irganox 1098, Hostanox PAR 24 o Irgafos 168. Se prefiere especialmente Irganox 1010 en una concentración igual o inferior al 0,5 % en peso. Además, la masa de moldeo de poliamida propuesta puede contener como **componente (E)** negro de humo como colorante en una proporción de no más del 2 % en peso. Según una forma de realización preferida, la proporción del componente (E) en la masa de moldeo se encuentra en el intervalo del 0,1-1,5 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,4-1,0 % en peso.

45 Otra forma de realización preferida se caracteriza por que en el caso del negro de humo del componente (E) se trata de negro de humo autorizado para el contacto con alimentos o para la coloración de alimentos, como esto está de forma especialmente preferible indicado para la autorización de la FDA (Regla Final del Registro Federal - 69FR 44927 28 de julio de 2004: Listing of Color Additives Subject to Certification; D & C Black No. 2). Esto significa que en el caso del negro de humo se trata preferiblemente de negro de humo en partículas con una superficie en el intervalo de 200 - 260 m<sup>2</sup>/g (nitrógeno BET (Brunauer, Emmett, Teller)), y/o un contenido de arsénico total de no más de 3 mg/kg, y/o un contenido de plomo total de no más de 10 mg/kg, y/o un contenido de mercurio total de no más de 1 mg/kg, y/o un contenido de azufre total de no más del 0,65 %, y/o un contenido total de hidrocarburo aromático policíclico (HAP) de no más de 0,5 mg/kg, y/o un contenido total de benzo[e]pireno de no más de 0,005 mg/kg, y/o un contenido total de dibenz[a,h]antraceno de no más de 0,005 mg/kg, cumpliéndose preferiblemente todas estas condiciones al mismo tiempo.

Además, la masa de moldeo de poliamida propuesta en forma del **componente (F)** puede contener adyuvantes y aditivos en un contenido del 4 % en peso. La proporción del componente (F) se encuentra preferiblemente en la masa de moldeo en el intervalo del 0,1-3 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,2-2 % en peso.

60 Una forma de realización preferida de la masa de moldeo de poliamida propuesta se caracteriza por que los adyuvantes y/o aditivos del componente (F) están seleccionados del siguiente grupo: poliamidas alifáticas, aceleradores o retardadores de la cristalización, adyuvantes de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, pigmentos, colorantes y sustancias de marcado, adyuvantes de procesamiento, antiestáticos, residuos de procedimientos de polimerización como catalizadores, sales y sus derivados. El componente (F) está preferiblemente libre de poliamidas parcialmente aromáticas, especialmente de poliamidas parcialmente aromáticas amorfas. Especialmente

se excluye preferiblemente la presencia de poliamida 6I/6T amorfa (proporción molar de T < 52 % en moles) en la masa de moldeo de poliamida.

5 En el marco de los aditivos, por ejemplo, también debe entenderse sustancias de soporte para el negro de humo del componente (E), para que el negro de humo pueda introducirse sin problemas en forma de una mezcla madre en el proceso de fabricación. Una sustancia de soporte tal es preferiblemente una poliamida alifática, por ejemplo, poliamida 66.

10 Como ya se ha explicado adicionalmente anteriormente, la masa de moldeo de poliamida propuesta se caracteriza especialmente por que, cuando se procesa para dar un cuerpo moldeado, preferiblemente mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado, es adecuada para el almacenamiento o el transporte de agua potable a elevada temperatura, preferiblemente a temperaturas superiores a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En este sentido destaca específicamente porque la concentración total de carbono orgánico disuelto en la séptima extracción no supera un valor de  $12,5\text{ mg C/m}^2\text{d}$  que se determina según un procedimiento, como se expuso al principio. Otra forma de realización preferida de la masa de moldeo de poliamida propuesta también se caracteriza concretamente por que la masa de moldeo de poliamida, cuando se procesa para dar un cuerpo moldeado, está diseñadas y es adecuada para el almacenamiento o el transporte de agua potable a temperaturas superiores a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente a temperaturas superiores a  $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no superando a este respecto de forma especialmente preferible la concentración total de carbono orgánico disuelto en la séptima extracción un valor para la tasa de migración de  $12,5\text{ mg C/m}^2\text{d}$ .

25 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención destacan por una buena resistencia a la presión interna a largo plazo a altas temperaturas y altas presiones internas, estabilidad dimensional y estabilidad durante el procesamiento, así como idoneidad para agua potable. Estas masas de moldeo son adecuadas, por tanto, para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado para aplicaciones en contacto con agua templada o medios que contienen agua templada, contacto con alimentos o aplicaciones para agua potable, especialmente aplicaciones para agua caliente, como, por ejemplo, contadores de agua, carcasas de contador de agua, componentes sanitarios, tubos, conducciones, conectores de tubos, accesorios, por ejemplo, para aplicación en agua potable, válvulas, griferías, electrodomésticos, calderas de agua caliente, cocedores de arroz, vaporeras eléctricas, planchas de vapor, piezas para teteras y cafeteras. Las masas de moldeo son igualmente adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados en contacto con agua caliente en el suministro de agua, como, por ejemplo, tanques de agua caliente, y en sistemas de calefacción y refrigeración. En el caso de los sistemas de calefacción son de mencionar especialmente calefacciones de fuel, gas, madera y solares, así como bombas de calor y calefacciones de locales, en el caso de los sistemas de refrigeración especialmente sistemas en la construcción de automóviles, como, por ejemplo, bombas de agua de refrigeración.

35 Según otra forma de realización preferida, la masa de moldeo de poliamida anteriormente descrita también puede diseñarse, cuando se ajusta correspondientemente, y cuando se procesa para dar un cuerpo moldeado, preferiblemente mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado, para el almacenamiento o transporte de agua potable a temperaturas superiores a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente a temperaturas superiores a  $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En este sentido destaca específicamente porque la concentración total de carbono orgánico disuelto en la séptima extracción no supera un valor de  $12,5\text{ mg C/m}^2\text{d}$ .

45 Correspondientemente, la presente invención se refiere además a un cuerpo moldeado para el transporte y/o el almacenamiento de agua potable, especialmente a elevadas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de o por encima de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El cuerpo moldeado puede adoptar a este respecto especialmente la forma tridimensional de los siguientes elementos estructurales: tubos, grifería, accesorio, carcasa, mezcladora, grifo, carcasa de filtro, contador de agua, componente de contador de agua (rodamientos, propulsores, espigas), válvula, componente de válvula (carcasa, bola de retención, pasador, cilindro), distribuidor, electrodoméstico, caldera de agua caliente, cocedor de arroz, vaporera eléctrica, plancha de vapor, cartucho, bomba, componente de bomba (por ejemplo, ruedas de turbina, impulsores), conducción o recipiente o respectivamente un constituyente o elemento del mismo, fabricado usando una masa de moldeo como se describió anteriormente. Preferiblemente, por lo menos una región, por ejemplo, en forma de un recubrimiento o de una sección del componente, está esencialmente directamente expuesta al agua potable durante el uso convencional.

55 Además, la presente invención se refiere a un uso de una masa de moldeo de poliamida, como se describió anteriormente, para la fabricación de un cuerpo moldeado, especialmente de un componente para el transporte y/o el almacenamiento de agua potable, especialmente a elevadas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de o por encima de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , especialmente grifería, accesorio, carcasa, carcasa de filtro, grifo, distribuidor, válvula, componente de válvula, cartucho, bomba, componente de bomba, conducción o recipiente o respectivamente un constituyente o elemento del mismo.

60 Otras formas de realización se especifican en las reivindicaciones dependientes.

65



**Descripción de las formas de realización preferidas**

A continuación se describen formas de realización preferidas de la invención mediante ejemplos de realización que solo sirven para ilustración y no deben interpretarse como limitantes.

Descripción de la fabricación:

La fabricación de masas de moldeo de poliamida según los ejemplos de realización se realiza según el procedimiento descrito en el documento EP 1 988 113 A1. A este respecto se remite especialmente al procedimiento, como se describe en el documento EP A 1 988 113 en los párrafos [0038], así como [0113]-[0120], estos pasajes se incorporan explícitamente en la divulgación de esta solicitud en lo referente a los procedimientos de fabricación. Los monómeros, catalizador y el regulador se cargan a la instalación y se produce un precondensado. El precondensado seco se condensa posteriormente en la prensa extrusora, se mezcla con fibras de vidrio y aditivos y se granula. A partir de las pellas se fabrican probetas de ensayo y se prueban las propiedades.

Materiales usados:

Irganox 1010: tetraquis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritol, antioxidante basado en un fenol estéricamente impedido, que puede obtenerse de Ciba Specialty Chemicals, Inc.

Fibras de vidrio: Tipo A: Vetrotex 995 EC 10-4.5: Vidrio E diámetro 10  $\mu\text{m}$  (superficie de la sección transversal redonda), longitud 4,5 mm, que puede obtenerse de Saint-Gobain Vetrotex, Francia; Tipo B: CPIC ECS 301HP: Vidrio E, diámetro 10  $\mu\text{m}$  (superficie de la sección transversal redonda), longitud 3 mm, con ensimaje de silano, cumple futuros requisitos para el contacto con alimentos y agua potable, que puede obtenerse de Chongqing Polycomp International Corp. (CPIC)

Negro de humo: Black Pearls 4750, negro de humo de alta pureza para contacto con alimentos, superficie BET 260  $\text{g}/\text{m}^2$ , Cabot (25 % en peso como mezcla madre MB dispersa en PA66)

Ácido fosfínico:  $\text{H}_3\text{PO}_2$  al 50 % (CAS N<sup>o</sup>. 6303-21-5), que puede obtenerse de FEBEX SA

Tafmer MC-201: mezcla de modificador de la resistencia al impacto con copolímeros de etileno-propileno y etileno-butileno injertados con anhídrido de ácido maleico, que puede obtenerse de Mitsui.

Las probetas de ensayo se fabricaron en una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder, ajustándose las temperaturas del cilindro de 250 °C a 350 °C y una velocidad circunferencial del husillo de 15 m/min. La temperatura del molde se eligió de 120 - 160 °C.

Las mediciones se realizaron según las siguientes normas y en las siguientes probetas de ensayo.

**Módulo de elasticidad a la tracción:** ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min, espécimen de tracción ISO, Norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C.

**Resistencia a la rotura, alargamiento a la rotura y energía de rotura:** ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min, espécimen de tracción ISO, Norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C u 80 °C.

**Viscosidad relativa:** DIN EN ISO 307, en disolución de m-cresol al 0,5 % en peso, temperatura 20 °C.

**Presión de rotura:** Un cuerpo moldeado por inyección cilíndrico cerrado por un lado (diámetro interno 31,6 mm; espesor de pared: 2 mm) se llena con agua, se monta en un banco de ensayo de presión de rotura mediante un acoplamiento rápido hidráulico y se somete a un experimento de presión de rotura (carga de presión interna de corta duración hasta el fallo) con aumento de presión de 10 bar/s a 23 °C. En las tablas se especifica la máxima presión alcanzada (valor medio a lo largo de 10 muestras). Las probetas, que se sometieron a la determinación de la presión de rotura en estado húmedo, se sometieron previamente a un almacenamiento en agua (336 horas, 95 °C), e inmediatamente después de terminar el almacenamiento se pasaron al experimento de presión de rotura.

**Absorción de agua:** Especímenes de tracción ISO se almacenaron en agua a una temperatura de 95 °C durante la duración de 336 horas. Después de secarse la superficie con un paño de algodón, se determinó el aumento de peso en porcentaje con respecto al peso de partida (especímen de tracción ISO seco).

**Medición del valor de COT:** 7<sup>a</sup> migración: Según la directriz para la evaluación higiénica de materiales orgánicos en contacto con agua potable (Directriz KTW, estado: 16.05.2007); prueba de agua caliente a (85  $\pm$  2) °C (realización de la prueba de migración correspondientemente a DIN EN 12873-1: 2004 y -2: 2005); se realizaron en paralelo cada vez dos experimentos de contacto y ciegos idénticos; la diferencia de los valores medios del valor de medición y ciego da la concentración de carbono buscada; como probetas de ensayo se utilizaron placas con una superficie de 87,5  $\text{cm}^2$  que se extrajeron a una relación O/V de 2,5  $\text{dm}^{-1}$  cada una con 350 ml de agua de prueba por prueba de migración; el COT se determinó según el procedimiento de NPOC con el aparato TOC-V CPH de Shimadzu.

**Resistencia a la presión interna a largo plazo:** Basándose en ISO 1167-1 y 1167-2 se determinó la duración que las probetas moldeadas por inyección con una longitud libre  $l_0$  de 180 mm, un diámetro externo  $d_n$  de 50 mm y un espesor de pared de 3,7 mm resisten a una temperatura de 80 °C y una presión hidrostática de 45 bar. Las probetas se cerraron a este respecto con una tapa terminal del tipo A y se sometieron a la disposición de medición "Agua dentro, aire fuera". La duración especificada se corresponde con el valor medio de 3

determinaciones individuales. Las probetas se almacenaron en agua durante 28 días a 80 °C antes de la medición.

Tabla 1: Composición de la poliamida 6T/6I base, la masa de moldeo y sus propiedades, para los Ejemplos B1-B4.

Propiedad	Unidad	B1	B2	B3	B4
Tipo de poliamida		6T/6I	6T/6I	6T/6I	6T/6I
TPS:IPS	% en moles	70/30	70/30	75/25	80/20
1,6-Hexanodiamina	g	3803	3803	3802	3802
Ácido tereftálico	g	3590	3590	3846	4102
Ácido isoftálico	g	1539	1539	1282	1026
Ácido fosfínico, 50 %	g	3,07	3,07	3,08	3,08
Ácido benzoico	g	65,70	65,70	65,72	65,72
Agua	g	3000	3000	3001	3001
1,6-Hexanodiamina	Mol	32,72	32,72	32,72	32,72
Ácido tereftálico	Mol	21,61	21,61	23,15	24,69
Ácido isoftálico	Mol	9,26	9,26	7,72	6,17
Ácido benzoico	Mol	0,54	0,54	0,54	0,54
Moles de diamina	Mol	32,72	32,72	32,72	32,72
Moles de diácido	Mol	30,87	30,87	30,87	30,87
Diamina/diácido	Relación molar	1,060	1,060	1,060	1,060
Moles (ácido benzoico) / moles (diamina) X	% en moles	1,64	1,64	1,64	1,64
Fósforo / suma (monómeros)	ppm	81	81	81	81
<b>Poliamida</b>	% en peso	58,5	48,55	58,5	58,5
Irganox1010	% en peso	0,3	0,25	0,3	0,3
Fibra de vidrio tipo B	% en peso	40	50	40	40
Negro de humo-MB	% en peso	1,2	1,2	1,2	1,2
Viscosidad relativa		1,696	1,688	1,609	1,644
Absorción de agua, 336 h en H <sub>2</sub> O 95 °C	% en peso	2,76	2,21	2,8	2,51
Módulo de elasticidad a la tracción, 23 °C, seco	MPa	14150	18010	13920	14200
Resistencia a la rotura, 23 °C, seco	MPa	251	279	219	214
Alargamiento a la rotura, 23 °C, seco	%	2,5	2,4	2,2	2
Energía de rotura, 23 °C, seco	J	10,6	12	8,1	6,9
Módulo de elasticidad a la tracción, 23 °C, húmedo	MPa	14330	18280	14140	14580
Resistencia a la rotura, 23 °C, húmedo	MPa	208	234	189	190
Alargamiento a la rotura, 23 °C, húmedo	%	3,9	2,2	2,4	2,1
Energía de rotura, 23 °C, seco	J	10	10	8,5	7,4
Módulo de elasticidad a la tracción, 80 °C, seco	MPa	13110	16330	12620	12230
Resistencia a la rotura, 80 °C, seco	MPa	200	220	178	180
Alargamiento a la rotura, 80 °C, seco	%	2,5	2,4	2,1	2,1
Energía de rotura, 80 °C, seco	J	6	6,5	4,3	4,3
Módulo de elasticidad a la tracción, 80 °C, húmedo	MPa	6150	7770	7610	7810
Resistencia a la rotura, 80 °C, húmedo	MPa	94	103	104	107
Alargamiento a la rotura, 80 °C, húmedo	%	5,7	4,7	4,6	4,1
Energía de rotura, 80 °C, húmedo	J	8,1	7,1	7,3	6,7
Resistencia a la presión interna a largo plazo, 45 bar, 80 °C, H <sub>2</sub> O	h	1541	674	1850	1932
COT, 7ª extracción	mg C/m <sup>2</sup> d	8,5	9,5	9,1	8,8
Presión de rotura, seco, 23 °C	bar	124	n.d.	128	132
Presión de rotura, húmedo, 23 °C	bar	117	n.d.	122	124
<i>n.d.: no determinado</i>					

## ES 2 568 054 T3

Tabla 2: Composición de la poliamida 6T/6I base, la masa de moldeo y sus propiedades, para los Ejemplos comparativos B1-B6.

Propiedad	Unidad	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Tipo de poliamida		6T/6I	6T/6I	6T/6I/6	6T/6I/6	10T/6I2	10T/6T
Relación de monómeros	% en moles	70/30	70/30	73/19/8	73/19/8	80/20	82/18
1,6-Hexanodiamina	g	3729	3729	3379	3379	542	538
1,10-Decanodiamina	g					3303	3685
Ácido tereftálico	g	3658	3658	3716	3716	2991	4077
Ácido isoftálico	g	1568	1568	929	929		
Ácido 1,12-dodecanodioico	g					1008	
Caprolactama	g			892	892		
Hipofosfito de sodio	g	2,67	2,67				
Ácido fosfinico, 50 %	g			11,50	11,50		10,73
Ácido benzoico	g	19,10	19,10	72,00	72,00	190,65	89,04
Agua	g	3024	3024	3000	3000	3965	3600
1,6-Hexanodiamina	Mol	32,08	32,08	29,08	29,08	4,67	4,63
1,10-Decanodiamina	Mol					19,17	21,38
Ácido tereftálico	Mol	22,02	22,02	22,37	22,37	18,00	24,54
Ácido isoftálico	Mol	9,44	9,44	5,59	5,59		
1,12-Dodecanodioico	Mol					4,38	
Caprolactama	Mol			7,88	7,88		
Ácido benzoico	Mol	0,16	0,16	0,59	0,59	1,56	0,73
Moles de diamina	Mol	32,08	32,08	29,08	29,08	23,83	26,02
Moles de diácido	Mol	31,46	31,46	27,96	27,96	22,38	24,54
Diamina/diácido	Relación molar	1,020	1,020	1,040	1,040	1,065	1,060
Moles (ácido benzoico) / moles (diamina) X	% en moles	0,49	0,49	2,03	2,03	6,22	2,80
Fósforo / suma (monómeros)	ppm	87	87	303	303	0	304
<b>Poliamida</b>	% en peso	58,5	48,55	59,7	52,5	58,5	58,5
Tafmer MC201	% en peso				6		
Irganox1010	% en peso	0,3	0,25	0,3	0,3	0,3	0,3
Fibra de vidrio tipo A	% en peso			40			40
Fibra de vidrio tipo B	% en peso	40	50		40	40	
Negro de humo-MB	% en peso	1,2	1,2		1,2	1,2	1,2
Viscosidad relativa		1,671	1,685	1,613	1,526	1,66	1,878
Absorción de agua, 336 h en H <sub>2</sub> O 95 °C	% en peso	2,57	2,18	3,16	3,01	1,74	1,89
Módulo de elasticidad a la tracción, 23 °C, seco	MPa	14220	17710	14044	13080	12750	12780
Resistencia a la rotura, 23 °C, seco	MPa	255	275	232	194	193	213
Alargamiento a la rotura, 23 °C, seco	%	2,4	2,2	2,2	2,4	2,2	2,7
Energía de rotura, 23 °C, seco	J	10	11	5,9	8,8	7,6	7
Módulo de elasticidad a la tracción, 23 °C, húmedo	MPa	14390	18180	12720	12170	11870	12138
Resistencia a la rotura, 23 °C, húmedo	MPa	206	212	128	148	179	147
Alargamiento a la rotura, 23 °C, húmedo	%	2,1	1,7	1,5	2,6	2,5	1,7
Energía de rotura, 23 °C, húmedo	J	7,9	6,4	2,5	8,4	8,8	2,9
Módulo de elasticidad a la tracción, 80 °C, seco	MPa	12640	16120	11540	10840	7300	9120
Resistencia a la rotura, 80 °C, seco	MPa	201	214	161	139	121	122

## ES 2 568 054 T3

Alargamiento a la rotura, 80 °C, seco	%	2,4	2,1	2	2,1	4,3	3,1
Energía de rotura, 80 °C, seco	J	5,6	5,5	3,9	3,7	7,4	5,4
Módulo de elasticidad a la tracción, 80 °C, húmedo	MPa	6320	7860	4400	4020	4750	6220
Resistencia a la rotura, 80 °C, húmedo	MPa	90	91	45	64	82	77
Alargamiento a la rotura, 80 °C, húmedo	%	4,2	3,3	1,8	4,9	4,1	2,6
Energía de rotura, 80 °C, húmedo	J	5,5	4,2	1,1	4,7	4,6	2,9
Resistencia a la presión interna a largo plazo, 45 bar, 80 °C, H <sub>2</sub> O	h	436	170	0,01	3,4	120	n.d.
COT, 7ª extracción	mg C/m <sup>2</sup> d	9,4	10,7	n.d.	n.d.	n.d.	6,7
Presión de rotura, seco, 23 °C	bar	117	n.d.	n.d.	120	93	n.d.
Presión de rotura, húmedo, 23 °C	bar	100	n.d.	n.d.	90	67	n.d.

Mediante las mediciones pueden apreciarse sobre todo los siguientes efectos que diferencian inesperadamente y esencialmente las piezas moldeadas fabricadas a partir de las masas de moldeo según la invención (B1-B4) de los ejemplos comparativos (C1-C6) diseñados no correspondientemente a la invención:

5

Se muestra globalmente que las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad a la tracción, resistencia a la rotura, alargamiento a la rotura, energía de rotura) para absorción de agua creciente y/o temperatura creciente en las masas de moldeo según la invención son esencialmente mejores, un efecto que no puede explicarse mediante una correlación con la absorción de agua eficaz.

10

Sin embargo, los valores para la resistencia a la presión interna a largo plazo ganan muy especialmente importancia. Como muestran las mediciones en las masas de moldeo según de la invención, los valores correspondientes de la resistencia a la presión interna a largo plazo son órdenes de magnitud mejores que en las masas de moldeo comparativas.

15

Mediante la utilización de un exceso de diamina del 1,06 y ácido benzoico del 1,64 % en los ejemplos B1 y B2 en lugar de un exceso de diamina del 1,02 y 0,49 % de ácido benzoico en los ejemplos comparativos C1 y C2 puede aumentarse la resistencia a la presión interna a largo plazo de 436 h y 170 h a 1541 h y 674 h a composición idéntica PA6T/6I 70/30. Al mismo tiempo, la resistencia a la rotura húmeda a 80 °C de 90 y 91 MPa aumenta a 94 y 103 MPa y la energía de rotura de 5,5 y 4,2 a 8,1 y 7,1 J, aunque las propiedades mecánicas en seco a temperatura ambiente son prácticamente idénticas y casi no se distinguen las viscosidades relativas con 1,696 y 1,688 en lugar de 1,671 y 1,685.

20

25

Los dos ejemplos B3 y B4 muestran que la resistencia a la rotura en húmedo a 80 °C todavía puede aumentar mediante el cambio de la relación de 6T/6I. También aumenta adicionalmente la resistencia a la presión interna a largo plazo. A temperatura ambiente, en seco y húmedo, así como a 80 °C en seco, los dos productos B3 y B4 ya no son rígidos y no son más fuertes que B1. Solo a las condiciones de utilización 80 °C en húmedo B3 y B4 tienen un mayor módulo y una mayor resistencia que B1.

30

En la utilización de monómeros que aumentan la absorción de agua, como por ejemplo caprolactama en los ejemplos comparativos C3 y C4, la resistencia se reduce fuertemente a 80 °C en húmedo. Aunque mediante la utilización de modificador de la resistencia al impacto puede aumentarse concretamente la resistencia y la energía de rotura, la resistencia a la presión interna a largo plazo permanece al bajo nivel de 3,4 h.

35

Mediante la utilización de monómeros de cadena larga como en los ejemplos C5 y C6 se reduce muy fuertemente la absorción de agua, pero al mismo tiempo se reduce a 23 °C el módulo y la resistencia. La resistencia a 80 °C en el estado húmedo es insuficiente para una buena resistencia a la presión interna a largo plazo.

## REIVINDICACIONES

## 1. Masa de moldeo de poliamida de los siguientes constituyentes:

- 5 (A) 25 - 74,9 % en peso de al menos una poliamida 6T/6I parcialmente aromática, parcialmente cristalina, formada por:
- (a1) del 65 al 82 % en moles de ácido tereftálico referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados;
- 10 (a2) del 18 al 35 % en moles de ácido isoftálico referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados;
- (a3) 1,6-diaminohexano;
- (a4) al menos un ácido carboxílico monofuncional;
- (a5) de 40 a 400 ppm de fósforo, referida la masa al peso inicial anhidro de la suma de los componentes (a1) a (a5), en forma de un compuesto de fósforo;
- 15 con la primera condición de que la relación molar del componente (a3) con respecto a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)) sea por lo menos 1,04 y como máximo 1,10; y con la segunda condición de que la relación molar del componente (a4) con respecto al componente (a3) se encuentre en el intervalo de 0,01-0,08;
- (B) 25 - 60 % en peso de sustancias de refuerzo fibrosas;
- 20 (C) 0 - 30 % en peso de cargas en partículas, dado el caso en forma superficialmente tratada, seleccionadas del grupo constituido por: talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio macizas o huecas, vidrio molido, compuestos metálicos y/o aleaciones permanentemente magnéticos o magnetizables, así como mezclas de los elementos de este grupo;
- 25 (D) 0,1 - 2 % en peso de estabilizadores del calor, con la condición de que no estén contenidos estabilizadores que contienen cobre en su interior;
- (E) 0 - 2 % en peso de negro de humo;
- (F) 0 - 4 % en peso de adyuvantes y/o aditivos, distintos de C, D y E; en donde la suma de los componentes (A)-(E) representa el 100 % en peso.
- 30

2. Masa de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la relación molar del componente (a3) con respecto a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)) se encuentra en el intervalo de 1,045-1,10, preferiblemente en el intervalo de 1,05-1,08, de forma especialmente preferible en el intervalo de 1,055-1,075.

35

3. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la relación molar del componente (a4) con respecto al componente (a3) se encuentra en el intervalo de 0,01-0,08, preferiblemente en el intervalo de 0,012-0,050 o en el intervalo de 0,014-0,030, de forma especialmente preferible en el intervalo de 0,015-0,025,

40

y/o por que la proporción del componente (a4) referida al exceso de diamina, entendida como la diferencia entre la proporción del componente (a3) en moles y la proporción de la suma de los componentes de diácido (a1) y (a2) en moles, se encuentra en el intervalo del 15 al 100 % en moles, preferiblemente en el intervalo del 20-80 % en moles, de forma especialmente preferible en el intervalo del 25 al 50 % en moles.

45

4. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) contiene como componente (a1) del 68 al 78 % en moles de ácido tereftálico, preferiblemente del 69 al 75 % en moles de ácido tereftálico, referido a la suma de los ácidos dicarboxílicos utilizados ((a1) + (a2)).

50

5. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (A) contiene como componente (a5) un compuesto de fósforo, preferiblemente en forma de un ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico y/o sus sales con cationes de mono- a trivalentes y/o sus ésteres como especialmente fosfato de trifenilo, fosfito de trifenilo o fosfito de tris-(nonilfenilo), o mezclas de los mismos, en donde el contenido de fósforo de este componente (a5) referido a la mezcla anhidra, entendido como la suma de todos los pesos iniciales para el componente (A) sin agua, se encuentra en el intervalo de 60 - 300 ppm y de forma especialmente preferible en el intervalo de 70 a 150 ppm.

55

6. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el ácido carboxílico monofuncional del componente (a4) es un ácido monocarboxílico alifático o cicloalifático o aromático, en donde el ácido carboxílico monofuncional está seleccionado preferiblemente del grupo constituido por: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico y ácido benzoico, o mezclas de los mismos.

60

7. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** las sustancias de refuerzo fibrosas del componente (B) se usan en forma de fibras de vidrio, preferiblemente en forma de fibras de vidrio autorizadas para el contacto con alimentos, en donde la cantidad total de adyuvantes de procesamiento de las fibras de vidrio, especialmente del ensimaje, referido a la superficie de las fibras de vidrio, no supera preferiblemente

65

un valor de 0,25 g/m<sup>2</sup> y/o en donde los adyuvantes de procesamiento se seleccionan preferiblemente en exclusiva de la lista positiva según el Anexo I del reglamento UE 10/2011, y/o por que el componente (B) está presente en una proporción en el intervalo del 30-60 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 35-55 % en peso, en la masa de moldeo de poliamida.

8. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el componente (C) está presente en una proporción en el intervalo de como máximo el 20 % en peso, preferiblemente en el intervalo de como máximo el 10 % en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo del 0,1-5 % en peso, en la masa de moldeo de poliamida.

9. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** los estabilizadores del calor del componente (D) están seleccionados del grupo de estabilizadores del calor basados en fenol, estabilizadores del calor basados en fosfito, estabilizadores del calor basados en amina o mezclas o combinaciones de los mismos, en donde el componente (D) está seleccionado de forma especialmente preferible del siguiente grupo: bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida] de N,N'-hexametileno, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) o mezclas de los mismos; y/o por que el componente (D) está presente en una proporción en el intervalo del 0,1-1,5 % en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo del 0,2-1,0 % en peso, en la masa de moldeo de poliamida.

10. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** en el caso del negro de humo del componente (E) se trata de negro de humo autorizado para el contacto con alimentos o para la coloración de alimentos, preferiblemente de negro de humo en partículas con una superficie en el intervalo de 200 - 260 m<sup>2</sup>/g (nitrógeno BET (Brunauer, Emmett, Teller)), o un contenido de arsénico total de no más de 3 mg/kg, o un contenido de plomo total de no más de 10 mg/kg, o un contenido de mercurio total de no más de 1 mg/kg, o un contenido de azufre total de no más del 0,65 %, o un contenido total de hidrocarburo aromático policíclico (HAP) de no más de 0,5 mg/kg, o un contenido total de benzo[e]pireno de no más de 0,005 mg/kg o un contenido total de dibenz[a,h]antraceno de no más de 0,005 mg/kg o una combinación de varias de estas propiedades; y/o por que la proporción del componente (E) en la masa de moldeo se encuentra en el intervalo del 0,1-1,5 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,4-1,0 % en peso.

11. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** los adyuvantes y/o aditivos del componente (F) están seleccionados del siguientes grupo: poliamidas alifáticas, aceleradores o retardadores de la cristalización, adyuvantes de flujo, lubricantes, agentes de desmoldeo, pigmentos, colorantes y sustancias de marcado, adyuvantes de procesamiento, antiestáticos, residuos de procedimientos de polimerización tales como catalizadores, sales y sus derivados, en donde el componente (F) está preferiblemente libre de poliamidas parcialmente aromáticas, especialmente de poliamidas parcialmente aromáticas amorfas tales como poliamida 6I/6T, y/o por que la proporción del componente (F) en la masa de moldeo se encuentra en el intervalo del 0,1-3 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,2-2 % en peso.

12. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la masa de moldeo de poliamida, cuando se procesa para dar un cuerpo moldeado, preferiblemente mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado, está diseñada para el almacenamiento o el transporte de agua potable a temperaturas superiores a 80 °C, preferiblemente a temperaturas superiores a 85 °C ± 2 °C, en donde a este respecto la concentración total de carbono orgánico disuelto en la séptima extracción no supera un valor para la tasa de migración de 12,5 mg C/m<sup>2</sup>d.

13. Cuerpo moldeado, preferiblemente fabricado mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado, para el transporte y/o el almacenamiento de agua potable o para usos en contacto con agua fría y/o caliente en el suministro de agua, tales como especialmente tanques de agua caliente, y en sistemas de calefacción y refrigeración, especialmente calefacciones de fuel, gas, madera y solares, así como bombas de calor y calefacciones de locales, especialmente para sistemas en la construcción de automóviles, como bombas de agua de refrigeración, especialmente cuerpos moldeados para el transporte y/o el almacenamiento de agua potable a elevadas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de o por encima de 80 °C, especialmente tubo, grifería, electrodoméstico, caldera de agua caliente, cocedor de arroz, vaporera eléctrica, plancha de vapor, accesorio, carcasa, mezcladora, grifo, carcasa para filtro, contador de agua, componente de contador de agua (rodamientos, propulsores, espigas), válvula, componente de válvula (carcasa, bola de retención, pasador, cilindro), distribuidor, cartucho, bomba, componente de bomba (por ejemplo, ruedas de turbina, impulsores), conducción o recipiente o constituyente o elemento del mismo, fabricado usando una masa de moldeo según una de las reivindicaciones 1-12.

14. Cuerpo moldeado según la reivindicación 13, **caracterizado por que** por lo menos una región, preferiblemente en forma de un recubrimiento o de una sección, está en esencia directamente expuesta al agua potable durante el uso convencional.

5 15. Uso de una masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 1-12 para la fabricación de un  
cuerpo moldeado, especialmente de un componente para el transporte y/o el almacenamiento de agua potable o  
para usos en contacto con agua fría y/o caliente en el suministro de agua, tales como especialmente tanques de  
agua caliente, y en sistemas de calefacción y refrigeración, especialmente calefacciones de fuel, gas, madera y  
solares, así como bombas de calor y calefacciones de locales, especialmente para sistemas en la construcción de  
10 automóviles, como bombas de agua de refrigeración, especialmente de un cuerpo moldeado para el transporte y/o el  
almacenamiento de agua potable a elevadas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de o por encima de 80 °C,  
especialmente tubo, grifería, electrodoméstico, caldera de agua caliente, cocedor de arroz, vaporera eléctrica,  
plancha de vapor, accesorio, carcasa, mezcladora, grifo, carcasa para filtro, contador de agua, componente de  
15 contador de agua (rodamientos, propulsores, espigas), válvula, componente de válvula (carcasa, bola de retención,  
pasador, cilindro), distribuidor, cartucho, bomba, componente de bomba (por ejemplo, ruedas de turbina,  
impulsores), conducción o recipiente o constituyente o elemento del mismo.