

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 127**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2012 E 12187875 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2719726**

54 Título: **Masas de moldeo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2017

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

JOACHIMI, DETLEV y
MARGRAF, GÜNTER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 624 127 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

5 La presente invención se refiere a la mejora de productos basados en poliamida moldeada por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente.

10 Bajo la acción de la luz UV y el oxígeno del aire, en la superficie de las poliamidas tienen lugar reacciones foto-oxidativas como consecuencia de las cuales se merman el aspecto visual y las propiedades mecánicas de los productos basados en poliamida. Se habla estabilidad a la luz UV durante el almacenamiento de los productos de poliamida en espacios en los que la luz penetra a través del cristal de las ventanas. Si, por el contrario, los productos basados en poliamida se almacenan al aire libre, donde hay grandes oscilaciones de humedad y temperatura (día/noche, lluvia), entonces se habla de resistencia a la intemperie. Los procesos foto-oxidativos transcurren claramente más rápidos durante la intemperie artificial que durante la irradiación UV (Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 16, 82-84; Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 340-342).

20 La resistencia a la intemperie de las poliamidas puede mejorarse significativamente mediante la adición de negros de humo (Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 537-538).

25 La recomendación VDA 75202 de la Verbandes der Automobilindustrie e.V. describe procedimientos de ensayo para determinar la resistencia de los colores y el comportamiento de envejecimiento de los materiales orgánicos coloreados o impresos de cualquier tipo y en todos los estados de procesamiento a la acción de la luz artificial, que se corresponde con el iluminante normalizado D 65 (luz del día) según DIN 5033-7, pero detrás del cristal de la ventana, y a la acción de calor simultánea. Los procedimientos de ensayo consideran especialmente los estados de luz y calor, como aparecen en el interior de un vehículo a motor.

30 La VDA 75202 da a conocer los siguientes procedimientos para determinar la solidez del color bajo la condición de exposición A (Ensayo VDA 75 202-2 A), así como la determinación del comportamiento de envejecimiento bajo la condición de exposición A y 4 periodos de exposición (Ensayo VDA 75 202-3 A4):

- Para determinar la solidez del color, denominado "procedimiento 2", muestras de los materiales que van a investigarse se exponen a luz artificial bajo condiciones fijadas junto con tipos de solidez a la luz azul de tejido de lana. La solidez del color se evalúa comparando el cambio del color de la muestra con el de los tipos de solidez a la luz usados. También es posible una evaluación mediante la escala de grises.
- 35 • Para determinar el comportamiento de envejecimiento, denominado "procedimiento 3", muestras de los materiales que van a investigarse se exponen a luz artificial bajo condiciones fijadas junto con un tipo de solidez a la luz 6. Se evalúa el cambio del color de la muestra mediante comparación con la escala de grises para la evaluación del cambio del color o con ayuda de un aparato de medición del color.

40 Las exposiciones según VDA 75202 se realizan en cámaras de ensayo climatizadas de materiales resistentes a la corrosión en las que se encuentran las fuentes de radiación óptica con sistema de filtros y los soportes para las probetas de ensayo. Como fuentes de radiación óptica se usan lámparas de arco de xenón con filtros de radiación ópticos.

45 Las mezclas de poliamidas y elastómeros muestran una alta resistencia al impacto en estado recién inyectado y a bajas temperaturas. Para esto es necesario el enlace químico del elastómero a la matriz de poliamida mediante grupos funcionales, como grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico o grupos anhídrido, y la formación de una distribución de elastómero de partículas finas y uniforme. Por tanto, se usan elastómeros, especialmente basados en poliolefinas, así como cauchos de injerto de butadieno y acrilato, con grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico o grupos anhídrido (Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 415-422; Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 16, 133-138).

55 El uso de copolímeros de etileno-propileno funcionalizados con anhídrido de ácido maleico para la modificación de la resistencia al impacto de las poliamidas representa un procedimiento establecido (Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 415-419). Los copolímeros de etileno-propileno funcionalizados con anhídrido de ácido maleico para la modificación de la resistencia al impacto de la poliamida están disponibles en el comercio, entre otros de ExxonMobil Chemical Europe (Exxelor[®] VA1801) y Lanxess Deutschland GmbH (Keltan[®] 2708R).

60 Además del uso de copolímeros de etileno-propileno injertados con anhídrido de ácido maleico también se describió el uso de copolímeros de etileno-(1-octeno) funcionalizados con anhídrido de ácido maleico para la modificación de la resistencia al impacto (documento US-A 5705565), así como el uso de mezclas de copolímeros de etileno- α -olefina y de copolímeros de etileno- α -olefina funcionalizados con anhídrido de ácido maleico (documento WO99/60062 A1) para la modificación de la resistencia al impacto de poliésteres.

65

Por el documento JP 2011 208127A se conocen composiciones basadas en poliamida-6, copolímero de etileno-1-buteno como modificador de la resistencia al impacto y fibras de vidrio.

5 El documento JP 2005 29857 AA describe masas de moldeo que contienen una poliamida, fibras de vidrio, así como un modificador de la resistencia al impacto (m-EBR1).

En el documento EP 0 997 496 A1 se describen masas de moldeo de poliamida (poliamida-6), una resina de poliolefina, fibras de vidrio y Cul/KI como componente adicional.

10 Finalmente, el documento CN 101 760 003 A da a conocer mezclas de nailon/resina de acrilonitrilo-estireno-acrilato resistentes a UV.

El objetivo de la presente invención consistió en lograr una mejora de los productos basados en poliamida moldeada por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente.

15 El envejecimiento por luz caliente en el sentido de la presente invención es un envejecimiento según el ensayo VDA 75 202-3 A4.

20 La resistencia al envejecimiento por luz caliente en el sentido de la presente invención se determina en probetas de ensayo envejecidas según VDA 75 202-3 A4. Antes y después del envejecimiento por luz caliente (VDA 75 202-3 A4), en las probetas de ensayo se determina una medición de color según DIN 6167 (iluminante normalizado D65, observador normal 10°) con un espectrofotómetro CM-2600d de Konica Minolta y se determina la diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* .

25 El espacio de color $L^*a^*b^*$ es un espacio de color que cubre el intervalo de los colores perceptibles. Una de las propiedades más importantes del modelo de color $L^*a^*b^*$ es su independencia del equipo, es decir, los colores se definen independientemente del tipo de su generación y la técnica de reproducción. El modelo de color está normalizado en EN ISO 11664-4.

30 El espacio de color $L^*a^*b^*$ se describe por un sistema de coordenadas tridimensional. El eje a^* describe la proporción de verde o de rojo de un color, representando valores negativos verde y valores positivos rojo (coordenadas de CIELAB a^*). El eje b^* describe la proporción de azul o de amarillo de un color, representando valores negativos azul y valores positivos amarillo (coordenadas de CIELAB b^*). El eje L^* describe la luminosidad (luminancia) del color (luminosidad de CIELAB).

35 La diferencia de color de a,b CIE 1976, ΔE_{ab}^* , entre dos colores percibidos se calcula como la distancia euclidiana entre los puntos que los representan en el espacio de color:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2},$$

40 en la que ΔL^* describen la diferencia de luminosidad de CIELAB, Δa^* la diferencia de las coordenadas de CIELAB a^* y Δb^* la diferencia de las coordenadas de CIELAB b^* . En el marco de la presente invención, se realizó en probetas de ensayo una medición de color según DIN 6167 (iluminante normalizado D65, observador normal 10°) con un espectrofotómetro CM-2600d de Konica Minolta antes del envejecimiento por luz caliente y después de dos o
45 después de cuatro periodos de irradiación de envejecimiento por luz caliente iniciado (VDA 75 202-3 A4) y se determinaron respectivamente la diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* después de dos o cuatro periodos de irradiación de envejecimiento por luz caliente en comparación con el estado de partida antes del envejecimiento por luz caliente.

50 Una alta resistencia al envejecimiento por luz caliente en el sentido de la presente invención significa una diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* reducida de al menos el 10 %, preferiblemente de al menos el 20 %, especialmente preferiblemente de al menos el 30 %, en comparación con el estado de la técnica anteriormente citado.

Según la invención, el término masas de moldeo comprende los gránulos que van a utilizarse para el moldeo por inyección.

55 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los copolímeros basados en etileno y butileno protegen a los productos basados en poliamida moldeada por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente.

60 La presente invención se refiere al uso de copolímeros basados en etileno y butileno que han sido funcionalizados mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o copolímeros de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, especialmente anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico para mejorar productos, preferiblemente cuerpos moldeados, piezas moldeadas, componentes o productos semiacabados, basados en poliamida moldeada por inyección, frente a
65 las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente, utilizándose para su producción masas de moldeo

que contienen

- A) 38 al 90 % en peso, preferiblemente 45 al 85 % en peso, de por lo menos una poliamida alifática semicristalina con un índice de viscosidad VN de 125 a 160 ml/g según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico,
 B) 5 al 45 % en peso, con especial preferencia 7 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida 10 al 20 % en peso, de por lo menos una forma de fibras de vidrio, y
 C) 5 al 17 % en peso, preferiblemente 8 al 15 % en peso, del copolímero, y la suma de todos los porcentajes en peso siempre asciende a 100.

Para aclaración es de señalar que por el alcance de la invención están comprendidas todas las definiciones y parámetros citados a continuación, generales o en intervalos preferidos, en combinaciones discrecionales.

En una forma de realización preferida de la presente invención, además de los componentes A), B) y C), los productos contienen además 0,1 al 2,0 % en peso, con especial preferencia 0,5 al 1,5 % en peso, de por lo menos un estabilizador D), reduciéndose las cantidades de uno o varios de los componentes A), B) y C) de tal manera que la suma de todos los porcentajes en peso siempre ascienda a 100.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, además de los componentes A), B), C) y D) o en lugar de D), los productos contienen además 0,1 al 4 % en peso, con especial preferencia 0,2 al 2,0 % en peso, de por lo menos otro aditivo E), reduciéndose las cantidades de uno o varios de los componentes A), B), C) y/o D) de tal manera que la suma de todos los porcentajes en peso siempre ascienda a 100.

Para la producción de poliamidas se han dado a conocer múltiples modos de proceder en los que, dependiendo del producto final deseado, se utilizan diferentes unidades monoméricas, distintos reguladores de cadena para ajustar un peso molecular pretendido, o también monómeros con grupos reactivos para los tratamientos posteriores posteriormente previstos. Los procedimientos técnicamente relevantes para la producción de las poliamidas que van a utilizarse en las masas de moldeo transcurren preferiblemente mediante policondensación en masa fundida. Según la invención, la polimerización hidrolítica de lactamas también se entiende aquí como policondensación. La producción de poliamidas mediante policondensación térmica es conocida para el experto, véase también Nylon Plastics Handbook, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 17-27 y Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 22-36.

Las poliamidas que van a utilizarse preferiblemente según la invención son poliamidas alifáticas semicristalinas que se preparan a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con por lo menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes, y que presentan un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 125 a 160 ml/g, con especial preferencia de 130 a 155 ml/g, de manera muy especialmente preferida de 140 a 150 ml/g.

El índice de viscosidad VN es la elevación relativa, determinada en condiciones normales, de la viscosidad de un disolvente mediante 0,1-1,0 g/100 ml de polímero disuelto dividida entre la concentración en g/100 ml. Las normas frecuentemente aplicadas en este contexto son DIN 53727, ISO 307, ASTM D 2117, determinándose en el marco de la presente invención la VN según ISO 307. La determinación del índice de viscosidad VN se realiza según la invención en ácido sulfúrico habitual en el comercio al 95 % al 98 % y mediante ajuste al 96 %. En este procedimiento, la viscosidad en solución de la poliamida se determina como índice de viscosidad en ácido sulfúrico en el viscosímetro Ubbelohde.

El experto conoce el uso de reguladores de cadena durante la polimerización, así como la posterior condensación en fase sólida como procedimientos para la producción de poliamidas con un índice de viscosidad definido VN o una viscosidad relativa definida (Plastics Handbook 3/4, Polyamides, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 25-36, 65-73).

Las poliamidas alifáticas semicristalinas que van a utilizarse según la invención con un índice de viscosidad VN de 125 a 160 ml/g según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico están preferiblemente accesibles mediante el procedimiento descrito en el documento DE19801267 A1.

El documento DE19801267 A1 describe el ajuste de una viscosidad final definida mediante regulación del contenido de agua en la masa fundida mediante acondicionamiento térmico correspondiente del o de los reactores en el intervalo del 0,1 al 0,4 % en peso. Las temperaturas de polimerización se mantienen a este respecto en el intervalo de 230 a 280 °C.

El documento DE19801267 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de gránulo de poliamida basado en poliamida 6 (PA-6) con una viscosidad en solución relativa de 2,2 a 4,8 (1 g de PA-6 en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % medida a 25 °C) mediante polimerización hidrolítica de caprolactama en presencia de ácidos dicarboxílicos como reguladores de cadena, posterior procesamiento de la masa fundida de polímero dando el gránulo, extracción de las proporciones de bajo peso molecular del gránulo con agua y posterior secado del gránulo, caracterizado por que se mezcla el agua de extracción que se forma en la extracción del gránulo que

contiene una mezcla de caprolactama y sus oligómeros con lactama fresca y a continuación se concentra mediante evaporación de la proporción de agua y por que el concentrado así obtenido se introduce a la polimerización, no superando 120 °C la temperatura durante la evaporación del agua del extracto, y por que la concentración del dímero cíclico después de terminar la polimerización asciende a menos del 1 % en peso.

5 Para la conversión de la viscosidad relativa en ácido sulfúrico en el índice de viscosidad VN se remite a ISO 307.

10 Como productos de partida para la producción de las poliamidas que van a usarse según la invención con un índice de viscosidad de 125 a 160 ml/g se consideran preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, con especial preferencia ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, con especial preferencia tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los isómeros de diaminodiclohexilmetano, diaminodiclohexilpropano, bis-aminometilciclohexano, fenilendiamina, xililendiamina, ácidos aminocarboxílicos, especialmente ácido aminocaproico, o las lactamas correspondientes. Están incluidas las copoliamidas de varios de los monómeros mencionados. Reguladores de cadena preferidos son ácidos monocarboxílicos, con especial preferencia ácido acético y ácido benzoico, ácidos dicarboxílicos, con especial preferencia ácido tereftálico, monoaminas, con especial preferencia bencilamina, así como diaminas.

20 Se prefieren especialmente poliamida 6, poliamida 66 y copoliamidas que contienen caprolactama como comonómero. Se prefieren especialmente copoliamidas PA 6/66 estadísticas, semicristalinas, alifáticas, polimerizadas a partir de ϵ -caprolactama y adipato de hexametilendiamina.

25 La ϵ -caprolactama (número CAS 105-60-2) se usa preferiblemente para la producción de poliamida. Se prepara inicialmente la oxima de ciclohexanona a partir de ciclohexanona mediante reacción con el hidrogenosulfato o el clorhidrato de hidroxilamina. Éste se convierte en ϵ -caprolactama mediante una transposición de Beckmann. El adipato de hexametilendiamina (número CAS 3323-53-3) es el producto de reacción de ácido adípico y hexametilendiamina. También se usa, entre otros, como producto intermedio en la producción de poliamida 66. El nombre común sal de AH se deriva de las iniciales de las sustancias de partida.

30 Evidentemente, también pueden utilizarse mezclas de las poliamidas enumeradas, siendo la relación de mezcla discrecional.

35 Además, pueden estar contenidas proporciones de masas de moldeo de poliamida recicladas y/o reciclados de fibra.

40 Como componente B) se utilizan 5 al 45 % en peso, con especial preferencia 7 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida 10 al 20 % en peso, de por lo menos una forma de fibras de vidrio. La forma de la fibra de vidrio que va a utilizarse según la invención se selecciona preferiblemente del grupo de las fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio S y/o fibras de vidrio R, especialmente con especial preferencia fibras de vidrio E.

45 Las fibras de vidrio que van a utilizarse como componente B) según la invención presentan preferiblemente una superficie de la sección transversal y un diámetro de filamento de 6 - 11 μm , con especial preferencia un diámetro de filamento de 9 - 11 μm . Las fibras de vidrio que van a utilizarse según la invención presentan preferiblemente una superficie de la sección transversal circular u ovalada, con especial preferencia una superficie de la sección transversal circular.

50 Las fibras de vidrio que van a utilizarse como componente B) pueden ser en una forma de realización alternativa de forma plana y superficie de la sección transversal no circular cuyo eje principal en sección transversal presenta una anchura en el intervalo de 6 - 40 μm y cuyo eje secundario en sección transversal una anchura en el intervalo de 3 - 20 μm .

55 En otra forma de realización preferida pueden utilizarse tanto fibras de vidrio circulares u ovaladas como también no circulares juntas como componente B).

60 Las fibras de vidrio que van a utilizarse como componente B) pueden añadirse a la masa de moldeo según la invención como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o molidas. Se prefieren las fibras de vidrio provistas con un sistema de ensimaje adecuado. Para fibras de vidrio los sistemas de ensimaje adecuados contienen preferiblemente los siguientes componentes:

- promotores de la adhesión, con especial preferencia basados en silano
- formadores de película
- reticulantes
- lubricantes

65

Estos sistemas de ensimaje se aplican preferiblemente en forma de dispersiones acuosas de polímero sobre la fibra de vidrio. Estos sistemas de ensimaje se utilizan preferiblemente especialmente como promotores de la adhesión para el componente B) con respecto al componente A). De manera muy especialmente preferida se utiliza un sistema de ensimaje basado en silano.

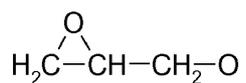
5

Se prefieren especialmente promotores de la adhesión basados en silano de fórmula general (I)



10 en la que

X representa NH₂-, HO- o



15

q representa un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4,

r representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2 y

k representa un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1.

20 Promotores de la adhesión muy especialmente preferidos son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, así como los silanos correspondientes, que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

25 La cantidad total de la masa seca de ensimaje que se aplica como promotor de la adhesión sobre la fibra de vidrio asciende preferiblemente al 0,05 al 2 % en peso, con especial preferencia al 0,25 al 1,5 % en peso, y de manera muy especialmente preferida al 0,5 al 1 % en peso referido a la fibra de vidrio.

30 Como componente C) se utilizan 5 al 17 % en peso, preferiblemente 8 al 15 % en peso, de por lo menos un copolímero basado en etileno y butileno que se funcionalizó mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o copolímeros de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, especialmente anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico. La producción de tales copolímeros se describe, por ejemplo, en el documento US-A 4174358.

35 Copolímeros C) especialmente preferidos son copolímeros funcionalizados con anhídrido de ácido maleico basados en etileno y butileno, en los que el contenido de anhídrido de ácido maleico de los copolímeros funcionalizados asciende preferiblemente al 0,1 al 10 % en peso, con especial preferencia al 0,1 al 5 % en peso, de manera muy especialmente preferida al 0,1 al 2 % en peso, referido al copolímero entero y las unidades de repetición basadas en los monómeros etileno y butileno en una relación de % en peso de 4:6 a 3:7 en el copolímero funcionalizado.

40 La densidad del copolímero C) funcionalizado que va a utilizarse asciende preferiblemente a 0,80-0,95 g/cm³, con especial preferencia a 0,85-0,90 g/cm³. La densidad de una sustancia es el cociente de la masa y el volumen, la determinación de la densidad se realiza en el marco de la presente invención según DIN 53 479.

45 El índice de fusión volumétrico MVI del copolímero C) funcionalizado que va a utilizarse a 190 °C / 2,16 kg / 5 min asciende preferiblemente a 1-50 cm³/10 min, con especial preferencia a 5-40 cm³/10 min, de manera muy especialmente preferida a 10-30 cm³/10 min. En relación al MVI, su definición y su determinación se remite a B. Carlowitz, Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, Giesel Verlag für Publizität, 1992. En consecuencia, el MVI es el volumen de una muestra que se fuerza a entrar a través de una boquilla en un tiempo determinado con condiciones fijadas. Esto se realiza para termoplásticos según DIN 53 735 (1988) o ISO 1133-1981. El MVI sirve para la caracterización del comportamiento de flujo (ensayo de masas de moldeo) de un termoplástico a determinadas condiciones de presión y temperatura. Es una medida de la viscosidad de una masa fundida de plástico.

55 El MVI se determina en el marco de la presente invención según ISO 1133 mediante un reómetro capilar, en el que el material (gránulo o polvo) se funde en un cilindro calefactable y se fuerza a pasar a través de una boquilla definida (capilar) con una presión formada por la carga aplicada. El volumen descargado de la masa fundida de polímero (el llamado extruido) se determina en función del tiempo. La unidad para el MVI es cm³/10 min.

60 Además del índice de fusión volumétrico MVI, ISO 1133-1981 también describe el índice de fusión MFI. En relación a MFI, su definición y su determinación se remite a B. Carlowitz, Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, Giesel Verlag für Publizität, 1992. En consecuencia, el MFI es la masa de una muestra que se fuerza a entrar a través de una boquilla en un tiempo determinado con condiciones fijadas. La unidad para el MFI es g/10 min.

- 5 El copolímero funcionalizado que va a utilizarse como componente C) puede utilizarse en una forma de realización preferida también en mezcla con por lo menos un copolímero no funcionalizado. La relación en peso de copolímero funcionalizado y no funcionalizado puede variar dentro de un amplio intervalo, preferiblemente la relación en peso de copolímero funcionalizado con respecto a no funcionalizado se encuentra en el intervalo entre 1 : 10 y 10 : 1; se prefiere especialmente la relación inferior a 1, de manera muy especialmente preferida la relación se encuentra entre 0,9 y 0,1.
- 10 Estabilizadores D) en el sentido de la presente invención son preferiblemente estabilizadores térmicos, como se han descrito en *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 80-84, o estabilizadores de UV, como se han descrito en *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 352-363.
- 15 Como estabilizadores térmicos se utilizan preferiblemente halogenuros de cobre (I), con especial preferencia cloruros de cobre (I), bromuros de cobre (I), yoduros de cobre (I) en combinación con halogenuros de metales alcalinos, preferiblemente halogenuros de sodio, potasio y/o litio, representando los halogenuros a su vez preferiblemente cloruro, bromuro o yoduro (*Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 78).
- 20 Además, preferiblemente se utilizan fenoles estéricamente impedidos (*Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 79), hidroquinonas, fosfitos (*Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 79, 82), aminas secundarias aromáticas, especialmente difenilaminas (*Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 79), resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas, así como negro de humo (*Nylon Plastics Handbook*, Hanser-Verlag Múnich 1995, páginas 537-538; *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 823, 924-925; *Elektrisch leitende Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1989, 2ª Edición, página 21-23).
- 25 Aditivos E) en el sentido de la presente invención son agentes de nucleación (*Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 949-959, 966; *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 85-88), lubricantes y agentes de desmoldeo (*Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 511-541, 546-548), colorantes (*Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 813-818, 872-874), así como aditivos que tienen ramificaciones o acción extensora de cadena. Los aditivos E) pueden utilizarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.
- 30 Como agentes de nucleación se utilizan preferiblemente fenilfosfinato de sodio o calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como con especial preferencia talco.
- 35 Como lubricantes y agentes de desmoldeo se utilizan preferiblemente ceras de éster, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, con especial preferencia ácido esteárico o ácido behénico y ésteres, sus sales, especialmente preferiblemente estearato de Ca o Zn, así como derivados de amida, preferiblemente etilen-bis-estearilamida o ceras montana, preferiblemente mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.
- 40 Como colorantes se usan preferiblemente colorantes de nigrosina. Los colorantes de nigrosina son colorantes de fenazina con estructura aromática policíclica que se preparan mediante reacción de nitrobenzeno y anilina.
- 45 Colorantes de nigrosina preferidos son Solvent Black 7 (CAS 8005-02-5), Solvent Black 5 (CAS N.º 11099-03-9) y Acid Black (CAS 8005-03-6).
- 50 Aditivos que tienen ramificaciones o acción extensora de cadena en el sentido de la presente invención son preferiblemente aceite de soja epoxidado (CAS 8013-07-8) y glicidil éter, con especial preferencia glicidil éter de bisfenol A.
- 55 Las masas de moldeo de poliamida según la invención se procesan mediante procedimientos conocidos en los productos deseados, preferiblemente componentes, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o productos semiacabados, preferiblemente mediante moldeo por inyección.
- 60 Los procedimientos de moldeo por inyección de polímeros termoplásticos para la fabricación de productos, componentes, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados trabajan a temperaturas de la masa fundida en el intervalo de 220 a 330 °C, preferiblemente de 230 a 300 °C, así como dado el caso además a presiones de como máximo 2500 bar, preferiblemente a presiones de como máximo 2000 bar, con especial preferencia a presiones de como máximo 1500 bar, y de manera muy especialmente preferida a presiones de como máximo 750 bar.
- 65 El uso según la invención se realiza en un procedimiento para la fabricación de productos, componentes, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o productos semiacabados, en el que masas de moldeo, que contienen

A) 38 al 90 % en peso, preferiblemente 45 al 85 % en peso, de por lo menos una poliamida con un índice de viscosidad VN de 125 a 160 según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico,

B) 5 al 45 % en peso, con especial preferencia 7 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida 10 al 20 % en peso, de por lo menos una forma de fibras de vidrio, y

C) 5 al 17 % en peso, preferiblemente 8 al 15 % en peso, de por lo menos un copolímero basado en etileno y butileno, que se han funcionalizado mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o copolímeros de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, especialmente anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico, en el que la suma de todos los porcentajes en peso siempre asciende a 100, se procesan mediante moldeo por inyección a temperaturas de la masa fundida en el intervalo de 220 a 330 °C, así como dado el caso además a presiones de como máximo 2500 bar.

Mediante el procedimiento se logra el efecto que los productos basados en poliamida, preferiblemente componentes, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o productos semiacabados, presentan una alta resistencia al envejecimiento por luz caliente.

El procedimiento de moldeo por inyección se realiza normalmente fundiendo (plastificando) la materia prima, es decir, la masa de moldeo que va a utilizarse según la invención, preferiblemente en forma de gránulo, en una cavidad cilíndrica calentada e inyectando como masa de inyección a presión en una cavidad térmicamente acondicionada. Después de enfriarse (solidificación) se desmoldea la pieza de moldeo por inyección.

Se diferencian en el proceso de moldeo por inyección las etapas parciales:

1. Plastificación / Fusión
2. Fase de inyección (proceso de carga)
3. Fase de mantenimiento de presión (debido a la contracción térmica en la cristalización)
4. Desmoldeo.

Una máquina de moldeo por inyección que va a utilizarse para este fin está constituida por una unidad de cierre, una unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de fijación fijas y móviles para el molde, una placa frontal, así como pilares y el accionamiento de las placas de fijación del molde móviles (articulación de palanca articulada o unidad de cierre hidráulico).

Una unidad de inyección comprende el cilindro eléctricamente calefactable, el accionamiento del husillo (motor, mecanismo de transmisión) y la hidráulica para desplazar el husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar el polvo o el gránulo y ejercer presión de mantenimiento (debido a la contracción). El problema del flujo inverso de la masa fundida dentro del husillo (corriente de fuga) se resuelve mediante válvulas de no retorno.

En la herramienta de moldeo por inyección se separa la masa fundida que entra, se enfría y, por tanto, se fabrica el componente o el producto o el cuerpo moldeado que va a fabricarse. Para esto siempre son necesarias dos mitades de molde. En el moldeo por inyección se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- Sistema de canales de colada
- Insertos de moldeo
- Ventilación
- Recepción en la máquina y absorción de fuerza
- Sistema de desmoldeo y transmisión del movimiento
- Acondicionamiento térmico.

Para el moldeo por inyección de poliamidas véase también Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 315-352.

La presente invención se refiere preferiblemente al uso de copolímeros basados en etileno y butileno que han sido funcionalizados mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o copolímeros de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, especialmente anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico, para mejorar productos, preferiblemente cuerpos moldeados, piezas moldeadas, componentes o productos semiacabados, basados en poliamida moldeada

por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente.

La presente invención se refiere al uso de copolímeros basados en etileno y butileno que han sido funcionalizados mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o copolímeros de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, especialmente anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico, para mejorar productos, preferiblemente cuerpos moldeados, piezas moldeadas, componentes o productos semiacabados, basados en poliamida moldeada por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente, en el que para su producción se utilizan masas de moldeo que contienen

- A) 38 al 90 % en peso, preferiblemente 45 al 85 % en peso, de por lo menos una poliamida alifática semicristalina con un índice de viscosidad VN de 125 a 160 ml/g según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico,
 B) 5 al 45 % en peso, con especial preferencia 7 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida 10 al 20 % en peso, de por lo menos una forma de fibras de vidrio, y
 C) 5 al 17 % en peso, preferiblemente 8 al 15 % en peso, de copolímero y la suma de todos los porcentajes en peso siempre asciende a 100.

Los productos, preferiblemente cuerpos moldeados, piezas moldeadas, componentes o productos semiacabados, que van a fabricarse por moldeo por inyección y mejorados en su comportamiento con respecto al envejecimiento por luz caliente en comparación con el estado de la técnica se usan preferiblemente en la industria automovilística, con especial preferencia en la industria de vehículos a motor, especialmente para la fabricación de revestimientos de marcos de ventanas para vehículos a motor.

La presente invención se refiere además al uso de copolímero de etileno-butileno, que contiene preferiblemente 0,7 % en peso de anhídrido de ácido maleico injertado para prevenir el envejecimiento por luz caliente de productos basados en poliamida, preferiblemente productos basados en poliamida que se producen a partir de masas de moldeo que contienen

- A) 38-90 % en peso de copoliamida PA 6/66 - polimerizada a partir de 95 % en peso de ϵ -caprolactama y 5 % en peso de adipato de hexametildiamina - con un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 146 ml/g y
 B) 5 al 45 % en peso, con especial preferencia 7 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida 10 al 20 % en peso, de fibra de vidrio E recubierta con compuestos que contienen silano, preferiblemente con un diámetro de filamento de 11 μ m, mediante moldeo por inyección, en el que la suma de todos los porcentajes en peso de copolímero, componente A) y componente B) en las masas de moldeo siempre asciende a 100.

Para esto se prefiere utilizar 5 al 17 % en peso, con especial preferencia 8 al 15 % en peso, de copolímero de etileno-butileno, en el que la suma de todos los porcentajes en peso en las masas de moldeo siempre asciende a 100

En una forma de realización preferida, además de los componentes A), B) y C), las masas de moldeo según la invención contienen además D) 0,1-2,0 % en peso, con especial preferencia 0,5-1,5 % en peso, de mezcla de Cul/KBr como estabilizador térmico, en la que la suma de todos los porcentajes en peso siempre asciende a 100, reduciendo correspondientemente las cantidades de uno o varios de los componentes A), B) y/o C).

En otra forma de realización preferida, además de los componentes A), B), C) y D) o en lugar de D), las masas de moldeo según la invención contienen además 0,1-4 % en peso, con especial preferencia 0,2-2,0 % en peso, de por lo menos un aditivo E), en la que la suma de todos los porcentajes en peso siempre ascienda a 100 y como aditivo se utilizan talco y/o nigrosina.

Ejemplos

Para la comprobación de las mejoras descritas según la invención con respecto al envejecimiento por luz caliente de productos moldeados por inyección, inicialmente se fabricaron por combinación masas de moldeo de poliamida correspondientes. Los componentes individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Alemania) a temperaturas entre 260 y 300 °C, se descargaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granularon.

El moldeo por inyección de las probetas de ensayo de 60 x 60 x 2 mm de la masa de moldeo según la invención de los Ejemplos 1 y 2, así como de las masas de moldeo de los Ejemplos comparativos 1 y 2, se realizó en una máquina de moldeo por inyección del tipo ARBURG-520 C 200 - 350 a una temperatura de masa de 260 °C y una temperatura de la herramienta de 80 °C.

La determinación de la resistencia al envejecimiento por luz caliente se realizó según VDA 75 202-3 A4 en un Xenotester® Ci 5000 de Atlas Material Testing Technology GmbH, Linsengericht, Alemania, con las siguientes

condiciones que se adaptan a las condiciones de exposición A de VDA 75 202:

1. Lámpara de arco de xenón, enfriada con agua
2. Filtro de boro/SI
3. Intensidad de irradiación: 60 W/m²
4. Temperatura del compartimento de muestra: 65 °C
5. Temperatura del patrón negro: 100 °C
6. Humedad relativa del aire en el compartimento de muestra: 30 %

Se fijan muestras de los materiales que van a investigarse bajo las condiciones anteriormente mencionadas con una coloración tipo 6 de la escala de solidez a la luz según DIN EN ISO105-B01 en un soporte de muestras en el que se utiliza Xenotester® Ci 5000 y se exponen a un envejecimiento por luz caliente. Las escalas de solidez a la luz según DIN EN ISO105-B01 están constituidas por una serie de coloraciones tipo normalizadas con colorantes azules sobre tejido de lana que se ordenan según solidez a la luz creciente y se designan con los números 1 (solidez a la luz baja) a 8 (solidez a la luz muy alta).

Se realizaron cuatro periodos de irradiación. Para cada periodo de irradiación se probó conjuntamente una nueva coloración tipo 6 de la escala de solidez a la luz. La irradiación solo se interrumpió para el control de la escala de solidez a la luz.

El final de un periodo de irradiación se alcanzó respectivamente cuando se alcanzó una diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^*

$$\Delta E_{ab}^* = 4,3 \pm 0,4 (D65/10^\circ)$$

(comparación de la escala de solidez a la luz después del envejecimiento por luz caliente en comparación con el estado de partida de la escala de solidez a la luz antes del envejecimiento por luz caliente) y se realizó la medición de color según DIN 6167 (iluminante normalizado D65, observador normal 10°) con un espectrofotómetro CM-2600d de Konica Minolta.

- El 1º periodo de irradiación duró 84 horas, después de este tiempo la diferencia de color ascendió a $\Delta E_{ab}^* = 4,0$.
- El 2º periodo de irradiación duró 84 horas, después de este tiempo la diferencia de color ascendió a $\Delta E_{ab}^* = 4,0$.
- El 3º periodo de irradiación duró 84 horas, después de este tiempo la diferencia de color ascendió a $\Delta E_{ab}^* = 4,2$.
- El 4º periodo de irradiación duró 84 horas, después de este tiempo la diferencia de color ascendió a $\Delta E_{ab}^* = 4,1$.

En las probetas de ensayo se realizó antes del envejecimiento por luz caliente y después de dos o cuatro periodos de irradiación (VDA 75202-3 A4, procedimiento 3) una medición de color según DIN 6167 (iluminante normalizado D65, observador normal 10°) con un espectrofotómetro CM-2600d de Konica Minolta y respectivamente se determinó la diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* después de dos o cuatro periodos de irradiación en comparación con el estado de partida antes del envejecimiento por luz caliente.

Tabla 1: Ejemplos de realización

En la siguiente tabla se especifican las cantidades de las sustancias de utilización en % en peso y los efectos según la invención.					
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comparación 1	Comparación 2
Copoliamida ¹⁾	[%]	68,95	0	68,95	0
Poliamida 6 ²⁾	[%]	0	75,46	0	0
Poliamida 6 ³⁾	[%]	0	0	0	70,68
Fibra de vidrio ⁴⁾	[%]	15	15	15	15
Modificador de la resistencia al impacto ⁵⁾	[%]	15	8,5	0	13
Copolímero de etileno-propileno ⁶⁾	[%]	0	0	15	0
Estabilizadores ⁷⁾	[%]	0,85	0,85	0,85	0,94
Aditivos ⁸⁾	[%]	0,2	0,19	0,2	0,38
Medición de color, DIN 6167 D65 10° antes del envejecimiento por luz caliente:					
L*		26,38	25,81	25,82	26,38
a*		-0,01	-0,02	0,01	0,03
b*		-0,63	-0,71	-0,65	-0,41

ES 2 624 127 T3

Medición de color según DIN 6167 D65 10° después de 2 periodos de irradiación, envejecimiento por luz caliente VDA75202-3A:					
L*		26,73		26,35	26,97
a*		-0,02		-0,03	0
b*		-0,65		-0,75	-0,55
Diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* después de 2 periodos de irradiación en comparación con el estado de partida antes del envejecimiento por luz caliente		0,35		0,54	0,60
Medición de color según DIN 6167 D65 10° después de 4 periodos de irradiación, envejecimiento por luz caliente VDA75202-3A:					
L*		26,93	26,21	26,61	27,04
a*		-0,05	-0,08	-0,02	0,02
b*		-0,64	-0,88	-0,64	-0,4
Diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* después de 4 periodos de irradiación en comparación con el estado de partida antes del envejecimiento por luz caliente		0,55	0,44	0,78	0,65
1) Copolíamida PA 6/66 con un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 146, en el que las unidades monoméricas ϵ -caprolactama y adipato de hexametildiamina están presentes en una relación de 95 % en peso con respecto a 5 % en peso 2) Poliamida 6 con un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 150 3) Poliamida 6 con un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 124 4) Fibra de vidrio E recubierta con compuestos que contienen silano con un diámetro de filamento de 11 μm 5) Copolímero de etileno-butileno que contiene 0,7 % en peso de anhídrido de ácido maleico injertado (MVI: 20 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ (190 °C / 2,16 kg / 5 min), densidad 0,88 g/cm^3), punto de fusión 48 °C. 6) Copolímero de etileno-propileno que contiene 0,7 % en peso de anhídrido de ácido maleico injertado (MVI: 5 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ (190 °C / 2,16 kg / 5 min), densidad 0,87 g/cm^3). 7) Mezcla de CuI/KBr (relación molar 1:4,5), negro de humo 8) Agente de desmoldeo					

Las masas de moldeo de los Ejemplos 1 y 2 según la invención muestran una diferencia de color de a,b ΔE_{ab}^* más baja después de 2 o 4 periodos de irradiación de envejecimiento por luz caliente VDA75202-3A y así una resistencia más alta al envejecimiento por luz caliente como Ejemplos comparativos 1 y 2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de copolímeros basados en etileno y butileno, que se han funcionalizado mediante reacción con anhídrido de ácido maleico o mediante copolimerización de injerto con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácidos dicarboxílicos y/o éster, para mejorar los productos basados en poliamida moldeada por inyección frente a las influencias causadas por el envejecimiento por luz caliente, utilizándose para su producción
- 10 A) del 38 al 90 % en peso de por lo menos una poliamida semicristalina con un índice de viscosidad VN de 125 a 160 ml/g según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico,
B) del 5 al 45 % en peso de por lo menos una forma de fibras de vidrio y
C) del 5 al 17 % en peso de copolímero y la suma de todos los porcentajes en peso siempre asciende a 100.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero de etileno-butileno contiene el 0,7 % en peso de anhídrido de ácido maleico injertado.
- 20 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se trata de masas de moldeo que contienen
A) 38-90 % en peso de copoliamida PA 6/66 - polimerizada a partir del 95 % en peso de ε-caprolactama y el 5 % en peso de adipato de hexametilendiamina - con un índice de viscosidad VN según DIN EN ISO 307 en ácido sulfúrico de 146 ml/g y
B) del 5 al 45 % en peso de fibra de vidrio E recubierta de compuestos que contienen silano, preferiblemente con un diámetro de filamento de 11 μm, en el que la suma de todos los porcentajes en peso de copolímero, componente A) y componente B) en las masas de moldeo siempre asciende a 100.
- 25 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** como anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o ácido dicarboxílico y/o éster se utilizan anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o anhídrido de ácido itacónico, ácido fumárico o ácido maleico.
- 30 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso de los productos se trata de componentes, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o productos semiacabados en la industria de vehículos.
- 35 6. Uso según la reivindicación 5, **caracterizado por que** en el caso de las piezas moldeadas o los productos semiacabados en la industria de vehículos se trata de los de la industria de vehículos a motor.
7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que se trata de piezas moldeadas o productos semiacabados para la fabricación de revestimientos de marcos de ventanas para vehículos a motor.