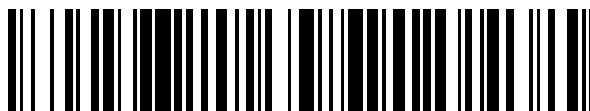


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 861**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2014** **E 14194508 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 2881439**

54 Título: **Composiciones de poliamida**

30 Prioridad:

05.12.2013 EP 13195820

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

01.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BENIGHAUS, TOBIAS y
JOACHIMI, DETLEV

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 670 861 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

Composiciones de poliamida

- 5 La presente invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos a base de al menos una poliamida que contienen al menos un poliol y al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático. Además, esta invención se refiere a productos, en particular fibras, láminas y piezas moldeadas de estos materiales de moldeo y a su uso. Adicionalmente, esta invención se refiere al uso de los copolímeros reivindicados para la reducción de la formación de depósitos de
- 10 materiales de moldeo de poliamida o sobre los productos que pueden obtenerse a partir de estos materiales de moldeo, que contienen al menos un poliol de la serie pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Estado de la técnica

- 15 Las poliamidas se emplean con frecuencia como materiales para piezas moldeadas, que durante su vida útil están expuestas a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo prolongado. Para una pluralidad de aplicaciones, es necesario a este respecto que los materiales sean suficientemente estables frente al daño termooxidativo que puede aparecer en el transcurso del tiempo de vida de un producto producido a partir de estos materiales, en particular en el caso de la aplicación de tales productos en el compartimento del motor de automóviles.
- 20 Las poliamidas muestran en general un empeoramiento de sus propiedades mecánicas cuando se exponen a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo prolongado. Este efecto se basa en principio en el daño oxidativo del polímero a temperaturas elevadas (daño termooxidativo). Un periodo de tiempo prolongado en el sentido de la presente invención significa más de 100 horas, temperaturas elevadas en el sentido de la presente invención significa más de 80 °C.
- 25 La estabilidad de materiales de moldeo termoplásticos frente al daño termooxidativo se valora habitualmente mediante la comparación de propiedades mecánicas, en particular mediante comparación de la tensión de rotura medida en el ensayo de tracción según la norma ISO 527 y alargamiento de rotura a temperatura definida durante un periodo de tiempo definido.
- 30 Son conocidos y se han descrito en la bibliografía numerosos sistemas para la estabilización de polímeros frente al daño termooxidativo y la degradación molecular resultante de ello. Un resumen se encuentra en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, editor: Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Múnich 2001, en las páginas 10 a 19 y 40 a 92. En los materiales termoplásticos técnicos, en particular poliamidas, se emplean habitualmente antioxidantes a base de fenoles con impedimento estérico o a base de aminas aromáticas como estabilizadores orgánicos o sistemas a base de compuestos de cobre como estabilizadores inorgánicos. Los estabilizadores orgánicos mencionados se emplean
- 35 en general a temperaturas de hasta 120 °C, algunos son aún también eficaces a temperaturas más altas. Una estabilización efectiva a temperaturas más altas de hasta aproximadamente 140 °C, se consigue habitualmente mediante sistemas de estabilizador a base de mezclas de haluros de cobre y haluros de metal alcalino.
- En los últimos años han aumentado claramente los requisitos en cuanto a las temperaturas de uso a las que las poliamidas son aún suficientemente estables. En muchas aplicaciones se requiere una estabilización térmica a largo plazo frente a la degradación termooxidativa a 160 °C incluso más a temperaturas hasta el intervalo de 180 a 200 °C. En el contexto de la presente invención se estableció como largo plazo para los ensayos una duración en el intervalo de 1000 +/- 10 horas. La adición de polioles a los materiales de moldeo a base de poliamida representa una posibilidad para estabilizar poliamidas para el uso a temperaturas en el intervalo de 180 a 200 °C. Especialmente los polioles pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol han dado buen resultado como estabilizadores potentes a
- 40 temperaturas de este tipo.
- El documento WO2010/014785 A1 describe materiales de moldeo de poliamida que se estabilizan mediante la adición de polioles, especialmente dipentaeritritol y tripentaeritritol, para temperaturas hasta 230 °C.
- 50 El documento WO2011/014556 A1 enseña que también los materiales de moldeo de poliamida a base de mezclas de poliamidas parcialmente aromáticas y poliamidas amorfas pueden estabilizarse con estos polioles.
- El documento CN102030982 A describe un sistema de estabilizador para materiales de moldeo de poliamida que se compone de un metal elemental y polioles, en particular dipentaeritritol.
- 55 Además, los polioles de cadena corta se emplean habitualmente también para la mejora de la fluidez de materiales de moldeo a base de poliamida.
- 60 De este modo, el documento EP 1041109 A2 describe materiales de moldeo a base de poliamida, cuya fluidez se mejora claramente mediante la adición de polioles, especialmente también de pentaeritritol y dipentaeritritol, sin empeorar claramente las propiedades mecánicas de los materiales de moldeo.
- El documento WO2010/014785 A1 describe la provisión de artículos termoplásticos a base de, por ejemplo,
- 65 poliamida (6T/DT), un poliol, fibras de vidrio así como otros aditivos que son estables frente al daño termooxidativo.

El documento WO2007/036929 A1 describe un proceso para la producción de resinas de poliamida con fluidez mejorada, en el que se añade polioliol, especialmente también pentaeritritol, a la poliamida durante la polimerización.

5 Los materiales de moldeo a base de poliamida de este tipo, que contienen polioles, tienen sin embargo la desventaja de que los polioles, en condiciones climáticas húmedas, migran parcialmente a la superficie. Condiciones climáticas húmedas en el sentido de esta invención existen cuando la temperatura es superior a 25 °C y la humedad relativa del aire es superior al 65 %. Esta migración lleva a la formación de depósitos sobre las superficies de piezas moldeadas, fibras o láminas, que se fabrican de tales materiales de moldeo de poliamida. Los depósitos de superficie de este tipo alteran la percepción estética del cliente y pueden reducir también considerablemente la adherencia de adhesivos o sellantes.

10 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar composiciones y materiales de moldeo termoplásticos a base de poliamida que van a producirse a partir de las mismas, que contienen polioles y por lo tanto ofrecen una estabilidad mejorada frente al daño termooxidativo así como una fluidez mejorada, pero que, al mismo tiempo, forman depósitos de superficie en una medida claramente menor, en condiciones climáticas húmedas.

15 La fluidez de los materiales de moldeo termoplásticos se valora habitualmente mediante la comparación de la viscosidad en fundido o del índice de flujo volumétrico. La viscosidad en fundido se determina en general y también en el contexto de la presente invención en un viscosímetro capilar de acuerdo con la norma ISO 11443. Valores bajos de la viscosidad en fundido indican una fluidez adecuada. En este sentido, el intervalo de velocidad de cizallamiento de aproximadamente 1000 1/s a 1500 1/s es especialmente relevante para realizar declaraciones sobre la fluidez en el proceso de fundición inyectada. El índice de flujo volumétrico se determina en general y también en el contexto de la presente invención de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133-1 a temperatura definida y peso de carga definido. Un alto valor del índice de flujo volumétrico indica una fluidez adecuada.

20 El uso de copolímeros de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático como mejoradores de flujo de los materiales de moldeo a base de poliamida se conoce por el documento WO 2005/121249 A1.

25 Sorprendentemente se descubrió que con al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, puede reducirse claramente la migración de los polioles en condiciones climáticas húmedas, sin reducir significativamente los efectos positivos de los polioles sobre la fluidez y estabilidad frente a la degradación termooxidativa. La estabilidad frente a la degradación termooxidativa se determinó en el contexto de la presente invención mediante la tensión de rotura. La fuerza de rotura es un término usado en los ensayos de materiales para la fuerza que se necesita para quebrar o romper una probeta. La fuerza de rotura se indica generalmente como fuerza (en N) o - con respecto a la superficie de sección transversal de la muestra - como tensión de rotura (en N/mm²). En el ensayo de tracción o ensayo de flexión esta se define por la caída de fuerza que se produce cuando se ha superado el máximo de la fuerza a la que el material aún se deforma elásticamente. Si la fuerza cae, por ejemplo, un 20 %, la máquina universal para ensayos reconoce que la prueba está rota. La tensión de rotura σ_B se determinó en el contexto de la presente invención según la norma EN ISO 527-1 (versión ISO de febrero de 2012) mediante ensayos de tracción con una máquina para ensayos de tracción (véase también: <http://de.wikipedia.org/wiki/Zugpr%C3%BCfmaschine>).

45 Invención

La solución para el objetivo y por consiguiente objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de al menos uno de los copolímeros mencionados anteriormente para la reducción de la formación de depósitos en climas húmedos en materiales de moldeo termoplásticos o productos que van a producirse a partir de los mismos, que contienen poliamida y al menos un polioliol, en donde los polioles son moléculas orgánicas con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular relativo medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol, en donde en el caso del uso de polioles, que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo es válido el peso molecular promedio en número (M_n).

50 Son objeto de la invención en cambio también materiales de moldeo termoplásticos que contienen

- 55 (a) del 10 al 99,8 % en peso de al menos una poliamida,
 (b) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, más preferentemente del 1 al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 7 % en peso de al menos un polioliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular relativo medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol y
 60 (c) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 9 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2 al 8 % en peso de al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, que presenta un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min, el contenido de la olefina en el copolímero (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 90 % en peso y
 65 el contenido del éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico en el copolímero que va a emplearse como componente (c) se encuentra en el intervalo del 10 al 50 % en peso, con la condición de que la suma de todos

los porcentajes en peso dé siempre como resultado 100 y en el caso del uso de polioles (b), que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo, el peso molecular promedio en número (M_n) determina el límite del intervalo, en donde el porcentaje de los componentes (a), (b) y (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 100 % en peso y tratándose en el caso de los otros componentes o constituyentes restantes de aditivos que el experto en la materia selecciona correspondientemente al uso posterior de los productos.

La preparación de composiciones para un uso adicional tiene lugar mediante mezclado de los componentes que van a emplearse como eductos (a), (b) y (c) en al menos una herramienta de mezclado. Con ello se obtienen los materiales de moldeo de acuerdo con la invención. Estos materiales de moldeo - también denominados materiales de moldeo termoplásticos - pueden componerse o bien exclusivamente de los componentes (a), (b) y (c), o también contener además de los componentes (a), (b) y (c) aún otros componentes. En este caso, los componentes (a), (b) y (c) en el marco de los intervalos de cantidades indicados, pueden variarse de manera que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100. En el caso de los materiales de moldeo termoplásticos y productos que van a producirse a partir de los mismos, el porcentaje de los componentes (a), (b) y (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 90 al 100 % en peso, tratándose en el caso de los otros componentes o constituyentes restantes de aditivos, que el experto en la materia selecciona correspondientemente al uso posterior de los productos, preferentemente de al menos uno de los componentes (d) a (f) que se definen a continuación. Para aclarar, hay que señalar que el contexto de la presente invención abarca todas las definiciones y parámetros generales expuestos a continuación o mencionados en intervalos preferidos en cualquier combinación.

Formas de realización preferidas de la invención

En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención además de los componentes (a) a (c) y también (d), contienen del 5 al 80 % en peso de al menos un material de relleno o de refuerzo, preferentemente fibras de vidrio o fibras de carbono, de manera especialmente preferente fibras de vidrio, en donde los porcentajes de al menos uno de los componentes (a) a (c) han de reducirse de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.

En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención además de los componentes (a) a (d) o en lugar de (d) y también (e), contienen del 0,1 al 20 % en peso de al menos una forma de negro de humo y/o nigrosina, preferentemente negro de humo, en donde los porcentajes de al menos uno de los componentes (a) a (c) y dado el caso (d) han de reducirse de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.

En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención además de los componentes (a) a (e) o en lugar de (d) y/o (e) y también (f), contienen del 0,1 al 20 % en peso de al menos ingrediente adicional, distinto de los componentes (b), (c), (d) y (e), en donde los porcentajes de al menos uno de los componentes (a) a (c) y dado el caso (d) y/o (e) han de reducirse de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100. De acuerdo con la invención se prefieren materiales de moldeo termoplásticos que contienen

- (a) del 10 al 94,3 % en peso de al menos una poliamida,
- (b) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 4 % en peso de al menos un poliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular relativo medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol y
- (c) del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 6 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 6 % en peso de al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático que presenta un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min y
- (d) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 65 % en peso de al menos un material de relleno o de refuerzo, así como
- (e) del 0,1 al 20 % en peso de al menos una forma de negro de humo o nigrosina, preferentemente de al menos una forma de negro de humo, en donde la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100 y en el caso del uso de polioles (b), que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo el peso molecular promedio en número (M_n) determina el límite del intervalo.

De acuerdo con la invención se prefieren también materiales de moldeo termoplásticos que contienen

- (a) del 10 al 94,2 % en peso de al menos una poliamida,
- (b) del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 4 % en peso de al menos un poliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula, en donde su peso molecular relativo medio se encuentra en el intervalo de 64 a 2000 g/mol y
- (c) del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 6 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al

6 % en peso de al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático que presenta un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min y

5 (d) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 65 % en peso de al menos un material de relleno o de refuerzo, así como

(e) del 0,1 al 20 % en peso de al menos una forma de negro de humo o nigrosina, preferentemente de al menos una forma de negro de humo, así como

10 (f) del 0,1 al 20 % en peso de al menos un aditivo adicional, distinto de los componentes (b), (c), (d) y (e), en donde la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100 y en el caso del uso de polioles (b), que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo el peso molecular promedio en número (M_n) determina el límite del intervalo.

15 La presente invención se refiere al uso de los materiales de moldeo termoplásticos en la fundición inyectada, en el moldeo por soplado o en la extrusión para la fabricación de productos, en particular fibras, láminas o cuerpos moldeados, de cualquier tipo.

20 La presente invención se refiere además al uso de estos productos para la fabricación de artículos para la industria eléctrica, electrónica, de las telecomunicaciones, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria del entretenimiento, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento del motor de automóviles.

Componente (a)

25 Las poliamidas que van a emplearse como componente (a) pueden ser poliamidas amorfas, poliamidas semicristalinas o poliamidas parcialmente cristalinas. Las poliamidas que van a emplearse como componente (a) son preferentemente poliamidas parcialmente cristalinas, de manera especialmente preferente poliamidas parcialmente cristalinas con un punto de fusión de al menos 180 °C.

30 Las poliamidas parcialmente cristalinas que van a emplearse en una forma de realización como componente (a) se seleccionan preferentemente del grupo PA6, PA66, PA610, PA612, PA10, PA810, PA106, PA1010, PA11, PA1011, PA1012, PA1210; PA1212, PA814, PA1014, PA618, PA512, PA613, PA813, PA914, PA1015, PA11, PA12 o una poliamida parcialmente aromática, una denominada poliftalamida (PPA). PPA preferidas son PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 2-metilpentametildiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T así como

35 copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático o con un ácido α,ω -aminocarboxílico o una lactama. Las poliamidas parcialmente cristalinas tienen, de acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1, una entalpía de fusión superior a 25 J/g, medida de acuerdo con el método de DSC de acuerdo con la norma ISO11357 en el segundo calentamiento e integración del pico de fusión. De acuerdo con la invención, de manera especialmente preferente se emplea como poliamida parcialmente cristalina del componente

40 (a) PA6 o PA66 o una copoliamida de PA6 o PA66.

La poliamida que va a emplearse en una forma de realización como componente (a) tienen de acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1, una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 25 J/g, medida con el método de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del punto de fusión. Poliamidas

45 semicristalinas preferidas son aquellas que se producen a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes. Como eductos se tienen en cuenta preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, de manera especialmente preferente tetrametilendiamina, hexametildiamina, 2-metilpentan-1,5-diamina, 1,9-nonandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, los isómeros diamino-diciclohexilmetano, diaminodiclohexilpropano, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiamina, xililendiamina, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaproico, o las lactamas correspondientes. Están

50 incluidas copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

55 En una forma de realización preferida, como componente (a) se emplea también una combinación de diferentes poliamidas. En particular, se prefieren especialmente además los compuestos principalmente a base de PA6, PA66 y otros compuestos a base de poliamidas o copoliamidas alifáticas o/y aromáticas, en los que en un grupo poliamida en la cadena polimérica hay de 3 a 11 grupos metileno.

60 La caracterización de las poliamidas usada en el contexto de la presente solicitud corresponde a la norma internacional, indicando la(s) primera(s) cifra(s) el número de átomos de C de la diamina de partida y la(s) última(s) cifra(s) el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. Si se indica solamente un número, tal como en el caso de PA6, entonces significa que se ha partido de un ácido α,ω -aminocarboxílico o de la lactama derivada del mismo, en el caso de PA6 es decir de la ϵ -caprolactama; por lo demás se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre

65 Eigenschaften, página 272 y siguientes, VDI-Verlag, 1976.

Preferentemente, como componente (a) se emplea al menos una poliamida parcialmente cristalina con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 en el intervalo de 80 a 180 ml/g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 90 a 160 ml/g.

5 Las poliamidas amorfas que van a emplearse en una forma de realización tienen, de acuerdo con el documento DE 10 2011 084 519 A1, una entalpía de fusión inferior a 4 J/g, medida con el método de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 en el segundo calentamiento e integración del punto de fusión. Poliamidas amorfas que van a emplearse de acuerdo con la invención se describen en el documento DE 10 2008 046 682 A1, que remite a su vez a los documentos GB-PS 619 707, US-PS 2494 563, US-PS 26 96 482, US-PS 25 16 585, US-PS 38 47 877, DE-OS 15 10 95 354, US-PS 35 97 400, US-PS 38 42 045, CH-PS 4 49 257, DE-OS 24 05 985, DE-OS 29 36 759. EP 0 012 931, DE-PS 26 42 244 y US-PS 42 93 687, cuyo contenido divulga poliamidas amorfas a modo de ejemplo en el sentido de la presente invención. Las poliamidas que van a emplearse en los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden producirse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de diferentes elementos constructivos. Para la producción de poliamidas se conoce una pluralidad de modos de proceder, empleándose, en función de producto final deseado, diferentes elementos constructivos monoméricos así como distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular deseado, o también distintos monómeros con grupos reactivos correspondientes para tratamientos posteriores previstos más tarde.

15 Los procedimientos técnicamente relevantes para la producción de las poliamidas que van a emplearse de acuerdo con la invención como componente (a) transcurren principalmente a través de la policondensación en la masa fundida. En el contexto de la presente invención se entiende también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

Componente (b)

25 Los polioles que van a emplearse como componente (b) de acuerdo con la invención son conocidos también con los nombres "polialcohol" o "alcohol polihidroxilado". En el caso del al menos un poliol que va a emplearse de acuerdo con la invención como componente (b) se trata de moléculas orgánicas con al menos 2 y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula, encontrándose el peso molecular relativo medio del poliol o de los polioles en el intervalo de 30 64 a 2000 g/mol. Preferentemente se emplean polioles con al menos 3 y como máximo 10 grupos hidroxilo por molécula, de manera especialmente preferente con al menos 4 y como máximo 8 grupos hidroxilo por molécula. En el caso del uso de polioles (b), que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, se emplea para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo el peso molecular promedio en número (M_n) para establecer los límites del intervalo reivindicado.

35 El al menos un poliol que va a emplearse como componente (b) tiene preferentemente una estructura alifática o aromática o una combinación de estas dos características. En una forma de realización alternativamente preferida, las cadenas alifáticas contienen dentro de un poliol que va a emplearse de acuerdo con la invención como componente (b), además de átomos de carbono, también heteroátomos, preferentemente nitrógeno, oxígeno o azufre. Los polioles que van a emplearse de acuerdo con la invención tienen, en una forma de realización preferida, además de los grupos hidroxilo, además otros grupos funcionales, preferentemente grupos éter, grupos ácido 40 carboxílico, grupos amida o grupos éster.

Polioles que van a emplearse de manera especialmente preferente como componente (b) con más de dos grupos hidroxilo son aquellos polioles con tres grupos hidroxilo del grupo glicerol, trimetilolpropano, 2,3-di-(2'-hidroxietil)-ciclohexan-1-ol, hexano-1,2,6-triol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano, 3-(2'-hidroxietoxi)-propano-1,2-diol, 3-(2'-hidroxipropoxi)-propano-1,2-diol, 2-(2'-hidroxietoxi)-hexano-1,2-diol, 6-(2'-hidroxipropoxi)-hexano-1,2-diol, 1,1,1-tris- 45 [(2'-hidroxietoxi)-metil]-etano, 1,1,1-tris-2'-hidroxipropoxi-metil-propano, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, 1,1,1-tris-(hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(dihidroxi-3-metilfenil)-propano, 1,1,4-tris-(dihidroxifenil)-butano, 1,1,5-tris-(hidroxifenil)-3-metilpentano, di-trimetilolpropano, etoxilatos y propoxilatos del trimetilolpropano. Polioles que van a emplearse de manera especialmente preferente como componente (b) con más de tres grupos hidroxilo son polioles de la serie D-manitol, D-sorbitol, dulcitos, arabitol, inositol, xilitol, talitol, alitol, altritol, adonitol, eritritol, treitol, 50 pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, así como polioles del grupo de los monosacáridos, en particular manosa, glucosa, galactosa, fructosa, D-xilosa, arabinosa, D-idosa, D-eritrosa, D-treosa, D-ribosa, D-lixosa, D-alosa, D-altrosa, D-gulosa, D-talosa, D-ribulosa, D-eritrolosa, D-xilulosa, D-psicosa, D-sorbosa, D-tagatosa, ácido D-glucónico, ácido de D-sacárico, ácido D-manosacárico, ácido múxico, ácido D-glucurónico, ácido D-manónico, ácido 55 ascórbico, D-glucosamina, D-galactosamina. Polioles que van a emplearse en particular de manera especialmente preferente como componente (b) son aquellos con más de tres grupos hidroxilo. De manera muy especialmente preferente se emplea al menos un poliol de la serie pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol y di-trimetilolpropano, se prefieren en particular especialmente pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, se prefiere en particular muy especialmente dipentaeritritol.

Componente (c)

60 Como componente (c), los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen al menos un copolímero, preferentemente al menos un copolímero estadístico de al menos una olefina, preferentemente α -olefina, y al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, que presenta un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg de al menos 100 g/10 min. En una forma de 65

- 5 realización preferida, el copolímero que va a emplearse como componente (c) se compone en menos del 4 % en peso, de manera especialmente preferente en menos del 1,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 0 % en peso de elementos constructivos monoméricos, que contienen otros grupos funcionales reactivos, seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas.
- 10 Olefinas adecuadas, preferentemente α -olefinas como constituyente de los copolímeros que van a emplearse como componente (c) presentan preferentemente entre 2 y 10 átomos de carbono y pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.
- 15 Olefinas preferidas se seleccionan del grupo que comprende eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-penteno. Olefinas especialmente preferidas son eteno y propeno, se prefiere muy especialmente eteno.
- 20 Igualmente son adecuadas mezclas de las olefinas descritas.
- En una forma de realización preferida adicionalmente, los grupos funcionales reactivos adicionales del copolímero (c) se introducen en el copolímero (c) exclusivamente a través de las olefinas, seleccionándose estos grupos funcionales del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas.
- 25 El contenido de la olefina en el copolímero (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 90 % en peso, preferentemente en el intervalo del 55 al 75 % en peso.
- 30 El copolímero (c) se define además mediante el segundo constituyente junto a la olefina. Como segundo constituyente son adecuados ésteres alquílicos del ácido acrílico o ácido metacrílico, cuyo grupo alquilo se forma por 5-30 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser a este respecto lineal o ramificado así como contener grupos cicloalifáticos, además también puede estar sustituido con unas o varias funcionalidades éter o tioéter. Ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico adecuados en este contexto son también aquellos que se sintetizaron a partir de un componente de alcohol, que se basan en oligoetilenglicol u oligopropilenglicol con solo un grupo hidroxilo y como máximo 30 átomos de C.
- 35 Preferentemente, el grupo alquilo del éster de ácido metacrílico o del éster de ácido acrílico se selecciona del grupo que comprende 1-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-heptilo, 3-heptilo, 1-octilo, 1-(2-etil)-hexilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-laurilo o 1-octadecilo. Se prefieren grupos alquilo con 6 - 20 átomos de carbono. Se prefieren especialmente en particular también grupos alquilo ramificados que, en comparación con los grupos alquilo lineales de igual número de átomos de carbono, llevan a una temperatura de transición vítrea TG más baja.
- 40 De acuerdo con la invención, se prefieren especialmente copolímeros a base de eteno y éster alquílico de ácido acrílico que van a emplearse como componente (c), cuyo grupo alquilo se forma por 5 - 10 átomos de carbono.
- De acuerdo con la invención, se prefieren muy especialmente copolímeros en los que la olefina, en particular eteno, se copolimeriza con éster (2-etil)-hexílico de ácido acrílico.
- 45 Igualmente son adecuadas mezclas de los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico descritos. Se prefiere en este sentido el uso de más del 60 % en peso, de manera especialmente preferente más del 90 % en peso y de manera muy especialmente preferente el uso del 100 % en peso de éster (2-etil)-hexílico de ácido acrílico con respecto a la cantidad total de éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico en el copolímero que va a emplearse como componente (c).
- 50 En una forma de realización preferida adicionalmente, los grupos funcionales reactivos adicionales del copolímero (c) se introducen en el copolímero que va a emplearse como componente (c) exclusivamente a través de los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico, seleccionándose los grupos funcionales del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas.
- 55 El contenido de los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico en el copolímero que va a emplearse como componente (c) se encuentra en el intervalo del 10 al 50 % en peso, preferentemente en el intervalo del 25 al 45 % en peso.
- 60 Los copolímeros que van a emplearse como componente (c) se caracterizan, además de la composición, por el bajo peso molecular. Por consiguiente, para las composiciones de acuerdo con la invención y los materiales de moldeo que pueden obtenerse a partir de los mismos son adecuados como componente (c) solamente copolímeros que presentan un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 150 g/10 min a 800 g/10 min, de manera especialmente preferente en el intervalo de 300 g/10 min a 700 g/10 min.
- 65

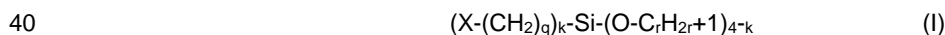
Los copolímeros adecuados como componente (c) pueden seleccionarse del grupo de los materiales ofrecidos por la empresa Arkema con el nombre comercial Lotryl® EH, que se usan habitualmente como adhesivo termofusible. De acuerdo con la invención se prefiere en particular un copolímero de eteno y acrilato de etilhexilo (EHA), que se ofrece como Lotryl® 37 EH 550 [n.º de CAS 26984-27-0] por Arkema, Puteaux, Francia.

5

Componente (d)

Los materiales de relleno y de refuerzo como componente (d) en el sentido de la presente invención son materiales de relleno y de refuerzo en forma de fibra, aciculares o en forma de partículas. Se prefieren fibras de vidrio, fibras de carbono, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, caolín calcinado, creta, cuarzo pulverizado, mica, flogopita, sulfato de bario, feldespato, wollastonita, montmorillonita, de manera especialmente preferente fibras de vidrio, en particular preferentemente fibras de vidrio de vidrio E. Estos materiales de refuerzo en forma de fibra o en forma de partícula, están dotados, en una forma de realización preferida para una mejor compatibilidad con la poliamida que va a emplearse como componente (a), de modificaciones de superficie adecuadas, en particular modificaciones de superficie que contienen compuestos de silano. De acuerdo con la invención, para el componente (d) se emplean fibras de vidrio cortadas con una longitud de partida media en el intervalo de 1 a 50 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 a 10 mm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2 a 7 mm. Las fibras de vidrio del componente (d) pueden presentar, debido al procesamiento para dar el material de moldeo o para dar el producto en el material de moldeo o en el producto, un valor d97 o d50 menor que las fibras de vidrio empleadas originalmente. De este modo, el valor de la media aritmética de la longitud de fibra de vidrio después del procesamiento se encuentra con frecuencia solo en el intervalo de 150 µm a 300 µm. El valor de la mediana o valor d50 es el parámetro más importante como medida del tamaño de partícula medio. El 50 por ciento en volumen de las muestras es más fino y el otro 50% es más grueso que d50. d25, d75 o d97 se definen de forma análoga (Clariant Analytical Services, Technical Sheet 106). Las fibras de vidrio que van a emplearse preferentemente de acuerdo con la invención como componente (d) [n.º de CAS 65997-17-3] tienen preferentemente un diámetro de fibra medio en el intervalo de 7 a 18 µm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 9 a 15 µm, que puede determinarse mediante al menos una posibilidad que se encuentra disponible para el experto en la materia. Las fibras de vidrio que van a emplearse como componente (d) se añaden preferentemente como fibras de vidrio cortadas o como fibras sin fin o fibras de vidrio molidas. Una determinación de longitud y diámetro/grosor de las fibras individuales tiene lugar en el contexto de la presente invención de manera semiautomática por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (REM) por medio de tableta gráfica y adquisición de datos asistida por ordenador. Las fibras que van a emplearse preferentemente como componente (d), en particular fibras de vidrio, se dotan preferentemente con un sistema de encolante o un agente adherente o sistema de agente adherente, de manera especialmente preferente con un agente adherente a base de silano.

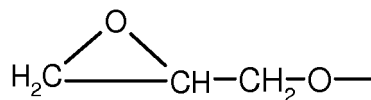
Agentes adherentes especialmente preferidos a base de silano para el acabado de los materiales de relleno o de refuerzo, en particular fibras de vidrio, son compuestos de silano de fórmula general (I)



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X: NH₂-, HO-,

45



q: un número entero de 2 a 10, preferentemente 3 a 4,

r: un número entero de 1 a 5, preferentemente 1 a 2,

50

k: un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

Agentes adherentes preferidos en particular son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que como sustituyente X en la fórmula (I) contienen un grupo glicídico.

55

Para el acabado de las fibras de vidrio que van a emplearse en particular preferentemente como componente (d) se emplean los compuestos de silano preferentemente como sistemas de encolante que contienen agente adherente preferentemente en cantidades en el intervalo del 0,05 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,25 al 1,5 % en peso y en particular en el intervalo del 0,5 al 1 % en peso (% en peso después del secado) con respecto a las fibras de vidrio con respecto al recubrimiento de superficie. El porcentaje en peso de agentes adherentes, en particular silanos, en el recubrimiento de superficie de las fibras de vidrio asciende preferentemente al 2 - 10 % en peso de la masa seca.

60

Componente (e)

De acuerdo con la invención, se emplea como componente (e) al menos una forma de negro de humo y/o nigrosina, en particular negro de humo. Para la distinción, para la materia prima de la industria producida de manera dirigida, negro de humo, se usa principalmente el término inglés Carbon Black, en ocasiones denominado también con el término antiguo negro de humo industrial. El negro de humo industrial es una modificación del carbono con gran superficie y se usa principalmente como pigmento negro. Internacionalmente es habitual la clasificación de los negros de humo convencionales según la norma ASTM de los Estados Unidos. Preferentemente se emplea negro de humo con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 5 y 60 nm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 y 40 nm y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 15 y 25 nm. Los negros de humo que van a emplearse de acuerdo con la invención [n.º de CAS 1333-86-4] se emplean preferentemente como polvos o perlas. De manera muy especialmente preferente, los negros de humo que van a emplearse como componente (e) se seleccionan del grupo de las normas ASTM N220, N234, N294, N330, N326, N347, N440, N472, N539, N550, N568, N601, N660, N762, N770, N785, N880 y N990 (<http://de.wikipedia.org/wiki/Ru%C3%9F>). De acuerdo con la invención, el negro de humo que va a emplearse como componente (e) se denomina también pigmento negro (C. I. Pigment Black 7). Otros tipos pueden obtenerse de Orion Carbons como Black Pigments PRINTEX, HIBLACK, AROSPERSE, NIPex, NEROX, COLOUR BLACK, SPECIAL BLACK, o del fabricante Birla Carbon los tipos Raven, Conductex, Copeblack o del fabricante Cabot los tipos BLACK PEARLS, ELFTEX, MOGUL, MONARCH, REGAL, SPHERON, STERLING, VULCAN, CSX, CRX, IRX, UNITED.

Nigrosina [n.º de CAS 8005-03-6] es una mezcla de colorantes negros sintéticos (CI 50415, Solvent Black 5) y se produce a partir de una mezcla de nitrobenzeno, anilina y clorhidrato de anilina en presencia de un catalizador de cobre o hierro. Las aplicaciones industriales más importantes son como colorantes para barnices y en tintas de rotuladores. La nigrosina puede obtenerse por ejemplo en Kremer Pigmente GmbH & Co.KG, Aichstetten, Alemania.

Componente (f)

Otros aditivos como componente (f) en el sentido de la presente invención son diferentes de los componentes (b) a (e) y preferentemente sustancias de la serie termoestabilizadores, estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, modificadores de la resistencia al impacto, lubricantes, agentes de desmoldeo, colorantes o pigmentos. Los aditivos mencionados y aditivos adecuados adicionales son estado de la técnica y el experto en la materia puede encontrarlos por ejemplo en *Plastics Additives Handbook*, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 80-84, 546-547, 688, 872-874, 938, 966.

Los aditivos que van a emplearse como componente (f) pueden emplearse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

Termoestabilizadores adicionales que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo (f) son compuestos de cobre, en particular haluros de cobre en combinación con haluros de metal alcalino y/o haluros de metal alcalinotérreo, preferentemente cloruro de sodio o cloruro de calcio, cloruro de manganeso, fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, fosfatos, preferentemente dihidrogenodifosfato de disodio, hidroquinona, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como representantes sustituidos de forma distinta de estos grupos y/o sus mezclas.

Estabilizadores UV que van a emplearse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo (f) son resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas.

Modificadores de la resistencia al impacto o modificadores elastoméricos que van a emplearse de acuerdo con la invención como aditivo (f) o son diferentes del componente (c) preferentemente copolímeros, que están contruidos a su vez preferentemente por al menos dos de la siguiente serie de monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno y acrilonitrilo. Los copolímeros pueden contener grupos compatibilizadores, preferentemente anhídrido de ácido maleico o epóxido.

Colorantes o pigmentos que van a emplearse de acuerdo con la invención como aditivo (f) son diferentes del componente (e) preferentemente pigmentos inorgánicos, de manera especialmente preferente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro o sulfuro de zinc, así como pigmentos orgánicos, de manera especialmente preferente ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, de manera especialmente preferente antraquinonas como colorante así como otros colorantes.

Agentes de nucleación que van a emplearse de acuerdo con la invención como aditivo (f) son preferentemente fenilfosfinato de sodio o calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio o talco, de manera especialmente preferente talco.

Lubricantes y/o agentes de desmoldeo que van a emplearse de acuerdo con la invención como aditivo (f) son preferentemente ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico, sus sales, en particular estearato de

Ca o Zn así como sus derivados de éster o derivados de amida, en particular etilenbis-estearilamida, triestearato de glicerol, estearato de estearilo, ceras Montana, en particular ésteres de ácidos montánicos con etilenglicol así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular en forma oxidada y no oxidada o, siempre que no se emplee como agente de nucleación, talco. Lubricantes y/o agentes de desmoldeo especialmente preferidos de acuerdo con la invención están contenidos en el grupo de los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes saturados alifáticos o aminas con 2 a 40 átomos de C.

De acuerdo con la invención, se emplea de manera especialmente preferente talco, preferentemente talco microcristalino. Talco [n.º de CAS 14807-96-6], es un silicato estratificado con la composición química $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$, que, en función de la modificación cristaliza como talco-1A en el sistema cristalino triclinico o como Talk-2M en el sistema cristalino monoclinico (<http://de.wikipedia.org/wiki/talco>). El talco que va a emplearse de acuerdo con la invención puede adquirirse por ejemplo como Mistron® R10 de Imerys Talc Group, Toulouse, Francia (Rio Tinto Group). De acuerdo con la invención, por talco microcristalino se entiende un talco cuyo diámetro d50 medio es igual o menor que 4,5 micras. Se usa preferentemente un talco microcristalino con un diámetro de corte d95 igual o menor que 15 micras.

Por "diámetro d50 medio" se entiende un diámetro en el que el 50 % en peso de las partículas tiene un tamaño menor que el diámetro mencionado; por "diámetro de corte D₉₅" se entiende un diámetro en el que el 95 % en peso de las partículas tiene un tamaño menor que el diámetro mencionado. Para partículas no esféricas, el tamaño se determina mediante el diámetro esférico equivalente (diámetro de Stokes). Todas estas mediciones de diámetros d50 y d95 se llevan a cabo con un dispositivo "Sédigraph" (marca comercial) mediante sedimentación por gravedad de acuerdo con la norma AFNOR X11-683. El talco convencional tiene un d50 en el orden de magnitud de 8 a 15 micras. En una forma de realización preferida adicional, las composiciones de acuerdo con la invención o los materiales de moldeo termoplásticos que van a producirse a partir de las mismas, contienen mezclas de los lubricantes y/o agentes de desmoldeo mencionados anteriormente.

Los componentes (b) y (c) pueden emplearse en diferentes relaciones uno con respecto a otro. En el sentido de esta invención se prefieren relaciones en peso relativas del componente (b) con respecto al componente (c) entre 5:1 y 1:5, de manera especialmente preferente entre 3:1 y 1:3, de manera muy especialmente preferente entre 2:1 y 1:2.

Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden emplearse también en materiales compuestos de fibras termoplásticas. Por lo tanto, son objeto de la presente invención también materiales compuestos de fibras termoplásticas, cuya matriz termoplástica contiene los materiales de moldeo de acuerdo con la invención. Los materiales compuestos de fibras termoplásticas en el sentido de la presente invención son productos semiacabados reforzados con fibras sin fin, que se denominan también organochapas y pueden obtenerse por ejemplo en la empresa Bond-Laminates GmbH, Brilon, Alemania, con la marca TEPEX®. En el caso de estas organochapas se trata de productos semiacabados totalmente impregnados y consolidados a base de fibras sin fin, en particular fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida. Un procedimiento de fabricación para organochapas se conoce, por ejemplo, por el documento EP 1 923 420 A1, cuyo contenido se recoge en el presente documento en su totalidad.

De manera muy especialmente preferente, la presente invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos que contienen poliamida, preferentemente poliamida 6 o poliamida 66, dipentaeritrol, copolímero de eteno y acrilato de alquilo C₄-C₁₀, preferentemente acrilato de 2-etilhexilo, así como al menos un éster de cera Montana.

En una forma de realización, la presente invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos que contienen poliamida, preferentemente poliamida 6 o poliamida 66, dipentaeritrol, copolímero de eteno y acrilato de alquilo C₄-C₁₀, preferentemente acrilato de 2-etilhexilo, al menos un éster de cera Montana, negro de humo y/o nigrosina, bromuro de metal alcalino, preferentemente bromuro de potasio, así como haluro de cobre, preferentemente yoduro de cobre (I).

50 Procedimiento

Asimismo, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la producción de materiales de moldeo, mezclándose los componentes (a) a (c) así como dado el caso también (d) y/o (e) y/o (f) en porcentajes en peso correspondientes dentro de los porcentajes en peso indicados anteriormente, preferentemente en al menos una unidad de mezclado. Unidades de mezclado preferidas son amasadoras Buss o extrusoras de doble árbol. Preferentemente, el mezclado de los componentes tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 220 a 400 °C, preferentemente en el intervalo de 220 a 350 °C. Preferentemente, el mezclado tiene lugar mediante mezclado conjunto, entremezclado, amasado, combinación, extrusión o laminación de los componentes. De manera especialmente preferente, el mezclado de los componentes tiene lugar mediante combinación en al menos una unidad de mezclado, preferentemente en una extrusora de doble árbol corrotatorios o amasadoras Buss. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales.

Los procedimientos de acuerdo con la invención para la fabricación de productos por medio de extrusión o fundición inyectada trabajan preferentemente a temperaturas de fusión en el intervalo de 230 a 330 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 250 a 300 °C así como dado el caso adicionalmente a presiones de como máximo 2500 bar, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferente a presiones de como

máximo 750 bar.

En la extrusión, también denominada prensado por extrusión, se sacan a presión materiales de moldeo termoplásticos endurecibles de sólidos a espesos bajo presión de manera continua de una abertura de conformación, también denominada boquilla, matriz o embocadura. A este respecto se generan productos con la sección transversal de la abertura de longitud teóricamente de cualquier longitud ([http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_\(Verfahrenstechnik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Extrusion_(Verfahrenstechnik))). Las etapas de procedimiento fundamentales del procedimiento de extrusión de perfiles, de una forma de procedimiento de la extrusión, son:

1. Plastificar y proporcionar la masa fundida termoplástica en una extrusora,
2. Extrusión de la hebra de masa fundida termoplástica mediante un manguito calibrador, que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
3. Enfriar el perfil extruido en una mesa de calibración,
4. Transporte adicional del perfil con una salida por detrás de la mesa de calibración,
5. Tronzar el perfil previamente sin fin en una instalación de corte,
6. Recoger los perfiles tronzados en una mesa de recogida.

Una descripción de la extrusión de perfiles de poliamida 6 y poliamida 66 tiene lugar en *Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 374-384. Las instalaciones de extrusión para la fabricación de perfiles se componen de: extrusora, herramienta de perfilado, calibración, trayecto de enfriamiento, salida de oruga y de rodillo, dispositivo de separación y canal basculante.

El procedimiento del moldeo por soplado se describe por ejemplo en <http://www.blasformen.com/>. En el moldeo por soplado, en la primera etapa de procedimiento, por medio de una extrusora calentada, se recoge granulado de plástico, se compacta, se desgasifica, se calienta, se plastifica y se homogeneiza para dar una hebra de plástico plástica.

En la etapa siguiente, se conduce la masa de plástico a una cabeza de tubo flexible sujeta con bridas a la extrusora. Allí se conforma la masa fundida de plástico dando un tubo flexible que sale perpendicularmente desde una boquilla hacia abajo.

El diámetro de tubo flexible se adapta a los artículos que van a fabricarse con piezas normalizadas de mandril y boquilla de diferentes tamaños, que se sujetan con bridas a la cabeza de tubo flexible.

El grosor de tubo flexible y el peso resultante de ello de las piezas moldeadas por soplado se determina previamente mediante la elección de diferentes diferencias de diámetro del mandril a la boquilla.

El procedimiento de la fundición inyectada se caracteriza porque la materia prima, es decir, el material de moldeo termoplástico que va a procesarse que contiene las mezclas de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa para función inyectada bajo presión en una cavidad atemperada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se desmoldea la pieza de fundición inyectada.

Se diferencian

1. Plastificación/fusión
2. Fase de inyección (proceso de llenado)
3. Fase de compresión (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
4. Desmoldeo.

Una máquina de fundición inyectada se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramientas móvil. (Articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

Una unidad de inyección comprende el cilindro calentable eléctricamente, 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 y comprimir (debido a la contracción) el polvo o el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (corriente de fuga) se resuelve mediante bloqueo de

reflujo.

En la herramienta de fundición inyectada se separa entonces la masa fundida entrante, se enfría y con ello se fabrica la pieza constructiva que va a fabricarse. Para ello son necesarias siempre dos mitades de herramienta. En la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- sistema de mazarota
- piezas insertadas de conformación
- ventilación
- alojamiento de máquinas y absorción de fuerzas
- sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- atemperado

A diferencia de la fundición inyectada, en la extrusión se emplea una hebra conformada sin fin a partir del material de moldeo termoplástico de acuerdo con la invención en la extrusora, siendo la extrusora una máquina para la fabricación de productos a base de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencian

- extrusoras de un solo husillo y extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos
- extrusoras de un solo husillo convencionales, extrusoras de un solo husillo de acción de transporte,
- extrusoras de doble husillo contrarrotatorios y extrusoras de doble husillo corrotatorios.

Productos

La presente invención se refiere en consecuencia también a productos, preferentemente piezas moldeadas, cuerpos moldeados, fibras o productos semiacabados, que pueden obtenerse mediante extrusión o fundición inyectada de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención.

Usos

La presente invención se refiere por último al uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención para la fabricación de los artículos de la industria eléctrica, electrónica, de las telecomunicaciones, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria del entretenimiento, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento del motor de automóviles.

Es también objetivo de la presente solicitud el uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención en la extrusión, preferentemente en el proceso de extrusión o en la extrusión de perfiles, en la fundición inyectada o en el moldeo por soplado para la fabricación de productos, preferentemente de piezas moldeadas o productos semiacabados.

Es también objeto el uso de al menos un polioliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol en combinación con al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático con un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min para reducir o impedir daños termooxidativos en materiales de moldeo a base de poliamida o productos a base de poliamida que van a producirse a partir de estos materiales de moldeo.

Ejemplos

Los componentes individuales de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención así como los componentes de los ejemplos comparativos se mezclaron en una extrusora de doble árbol del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, se descarga como hebra en un baño de agua, se enfría hasta que pueda granularse y se granula. El granulado se secó a 70 °C en la estufa de secado de vacío hasta peso constante.

A continuación se procesó el granulado en una máquina de fundición inyectada del tipo Arburg SG370-173732 a temperaturas de masa en el intervalo de 270 a 300 °C y temperaturas de herramienta en el intervalo de 80 a 100 °C para dar barras con reborde (4 mm de grosor de acuerdo con la norma ISO 528) y placas con las medidas 400 • 250 • 1,5 mm³ (Ej. 1 y Ej. comp. 1) así como para dar placas con las medidas 60 • 4 • 4 mm³ (Ej. 2 y Ej. comp. 2 y 3).

Las propiedades mecánicas de los productos producidos a partir de las composiciones de acuerdo con la invención en el Ejemplo 2 y a partir de las composiciones para los ejemplos comparativos 2 y 3 se determinaron en el ensayo

de tracción según la norma ISO 527. La estabilidad frente al daño termooxidativo se somete a ensayo mediante almacenamiento de la probeta a 200 °C durante 1008 h con posterior ensayo de tracción.

La viscosidad de los materiales de moldeo termoplásticos en el Ejemplo 1 (Ejemplo no de acuerdo con la invención) y la viscosidad del material de moldeo para el ejemplo comparativo 1 en estado fundido se determinó con un viscosímetro capilar de acuerdo con la norma ISO 11443 a una temperatura de 290 °C.

La viscosidad de los materiales de moldeo termoplásticos en el Ejemplo 2 y Ejemplos comparativos 2 y 3 en estado fundido se determinó como índice de flujo volumétrico de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1133-1 a una temperatura de 290 °C con un tiempo de precalentamiento de 10 min y un peso de carga 5 kg.

Las placas en el Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención) y Ejemplo comparativo 1 se expusieron a dos condiciones climáticas húmedas diferentes. Las placas se almacenaron durante 48 h al 90 % de humedad relativa (h.r.) y 85 °C así como durante 168 h al 90 % de h.r. y 40 °C. Las placas en el Ejemplo 2 y Ejemplos comparativos 2 y 3 se almacenaron durante hasta 672 h al 85 % de h.r. y 85 °C. La formación de depósitos después del almacenamiento se evaluó con un índice de depósito entre 1 y 6. A este respecto, un índice de depósito de 1 significa que no se formó ningún depósito. Un índice de depósito de 3 representa un depósito claramente visible pero delgado. Un índice de depósito de 6 significa una formación de depósitos masiva a lo largo de toda la placa.

Todas las composiciones representadas en las siguientes Tablas 1 y 2 se procesaron y sometieron a ensayo de la manera descrita anteriormente.

Materiales usados:

Poliamida 6.6, por ejemplo Vdyne® 50 BWFS de Ascend Performance Materials LLC

Poliamida 6, lineal con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 307 de 145 ml/g

fibra de vidrio, por ejemplo CS7928 de Lanxess Deutschland GmbH

éster de cera Montana, por ejemplo Licowax® E de Clariant GmbH [n.º de CAS 73138-45-1]

yoduro de cobre (I) [n.º de CAS 7681-65-4], d99 < 70 µm

bromuro de potasio [n.º de CAS 7758-02-3], d99 < 70 µm

Talco [n.º de CAS 14807-96-6]

estabilizador orgánico, por ejemplo Irganox® 1098 [n.º de CAS 23128-74-7] de BASF SE, N,N'-hexameten-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamidas]

modificador de la resistencia al impacto, por ejemplo Tafmer® MH7020 de Mitsui Chemicals, Inc., una poliolefina modificada con ácido [n.º de CAS 63625-36-5].

dipentaeritritol, [n.º de CAS 126-58-9], por ejemplo Di-Penta 93 de Perstorp Service GmbH

copolímero de eteno y acrilato de 2-etilhexilo, por ejemplo Lotryl® 37 EH 550 [n.º de CAS 26984-27-0] de Arkema GmbH

Tabla 1

	Ej. comp. 1	Ej. 1
poliamida 6.6	38,23	36,73
fibra de vidrio	60,00	60,00
éster de cera Montana	0,09	0,09
yoduro de cobre (I)	0,02	0,02
bromuro de potasio	0,06	0,06
dipentaeritritol	1,35	1,35
copolímero de eteno y acrilato de 2-etilhexilo		1,50
negro de humo	0,15	0,15
nigrosina	0,10	0,10
viscosidad en fundido a 270 °C/1000 1/s [Pa s]	180	181
viscosidad en fundido a 270 °C/1500 1/s [Pa s]	154	148
viscosidad en fundido a 290 °C/1000 1/s [Pa s]	82	79
viscosidad en fundido a 290 °C/1500 1/s [Pa s]	71	69

índice de depósito tras 24 h a 85 °C/90% de h.r.	2,5	1,0
índice de depósito tras 168 h a 40 °C/90% de h.r.	2,5	1,0

Tabla 2

	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. 2
poliamida 6	67,32	65,32	63,32
fibra de vidrio	30,00	30,00	30,00
éster de cera Montana	0,16	0,16	0,16
talco	0,02	0,02	0,02
estabilizador orgánico	0,50	0,50	0,50
modificador de la resistencia al impacto	2,00	2,00	2,00
dipentaeritritol		2,00	2,00
copolímero de eteno y acrilato de 2-etilhexilo			2,00
índice de flujo volumétrico a 290 °C/5 kg [cm ³ /10 min]	69	217	241
índice de depósito tras 168 h a 85 °C/85% de h.r.	1,0	1,5	1,0
índice de depósito tras 672 h a 85 °C/85% de h.r.	1,0	2,0	1,0
tensión de rotura tras 0 h a 200 °C [MPa]	176	167	154
tensión de rotura tras 1008 h a 200 °C [MPa]	151	183	171
variación relativa de la tensión de rotura [%]	-14	+ 10	+11

5 En la Tabla 1, los materiales de moldeo termoplásticos del ejemplo comparativo 1 muestran una clara formación de depósitos en ambas condiciones climáticas sometidas a ensayo. Mediante la adición del copolímero de eteno y acrilato de 2-etilhexilo se reduce claramente esta formación de depósitos. Después del almacenamiento en ambas condiciones climáticas, ya no se observa ninguna formación de depósitos. La viscosidad del material de moldeo no se aumenta mediante la adición del copolímero. A partir de esto puede concluirse que el efecto mejorador del flujo del dipentaeritritol no se reduce mediante la adición del copolímero.

10 En la Tabla 2, la comparación de los resultados para el índice de flujo volumétrico del Ejemplo comparativo 3 y Ejemplo 2, muestra que también en el caso de estos materiales de moldeo, la adición del copolímero no perjudica el efecto reductor de la viscosidad del dipentaeritritol. El efecto positivo del dipentaeritritol se deduce con la comparación de los resultados del índice de flujo volumétrico de los Ejemplos comparativos 2 y 3.

15 Los resultados del índice de formación de depósitos después del almacenamiento a 85 °C/85 % de h.r. muestran que la adición de dipentaeritritol lleva a un claro aumento de la formación de depósitos (Ej. comp. 2 y 3). Este efecto puede reducirse mediante la adición adicional del copolímero en el Ejemplo 2. En este Ejemplo ya no se observa la formación de depósitos.

20 En el caso del material de moldeo con estabilizador de cobre convencional (Ej. comp. 2), el almacenamiento a lo largo de 1008 h a 200 °C, lleva a una reducción del 14% de la tensión de rotura en el ensayo de tracción. El efecto estabilizador del dipentaeritritol lleva a que la tensión de rotura tras 1008 h de almacenamiento a 200 °C aumente un 10 % (Ej. comp. 3). Este efecto estabilizador no se ve afectado negativamente por la adición del copolímero en el

25 Ejemplo 2. En el Ejemplo 2, la tensión de rotura aumenta un 11 % tras 1008 h de almacenamiento a 200 °C.

REIVINDICACIONES

1. Materiales de moldeo termoplásticos que contienen

- 5 (a) del 10 al 99,8 % en peso de al menos una poliamida,
 (b) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un poliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por
 molécula y un peso molecular relativo medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol y
 (c) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido
 10 metacrílico o un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, que presenta un índice de fluidez (MFI) medido a
 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min, el contenido de la olefina en el
 copolímero (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 90 % en peso y el contenido del éster de ácido acrílico o de
 éster de ácido metacrílico en el copolímero que va a emplearse como componente (c) se encuentra en el
 intervalo del 10 al 50 % en peso, con la condición de que la suma de todos los porcentajes en peso dé siempre
 como resultado 100 y en el caso del uso de polioles (b), que son mezclas de polioles oligoméricos y/o
 15 poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo, el peso molecular
 promedio en número (M_n) determina el límite del intervalo, en donde el porcentaje de los componentes (a), (b) y
 (c) se encuentra en el intervalo del 50 al 100 % en peso y tratándose en el caso de los otros componentes o
 constituyentes restantes de aditivos que el experto en la materia selecciona de manera correspondiente al uso
 posterior de los productos.
- 20 2. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que**, además de los
 componentes (a) a (c) y también (d), contienen del 5 al 80 % en peso de al menos un material de relleno o de
 refuerzo, preferentemente fibras de vidrio o fibras de carbono, en donde los porcentajes de los componentes (a) a (c)
 se reducen de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.
- 25 3. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que**, además
 de los componentes (a) a (d) o en lugar de (d) y también (e) contienen del 0,1 al 20 % en peso de al menos una
 forma de negro de humo y/o de nigrosina, en donde los porcentajes de los componentes (a) a (c) y dado el caso (d)
 se reducen de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da siempre como resultado 100.
- 30 4. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que**
 se emplean poliamidas amorfas, poliamidas semicristalinas o poliamidas parcialmente cristalinas.
5. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados por que** se emplea una
 35 poliamida parcialmente cristalina con un índice de viscosidad determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido
 sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C, de acuerdo con la norma ISO 307, en el intervalo de 80 a 180 ml/g.
6. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizados por que** se emplean
 poliamidas alifáticas o semiaromáticas.
- 40 7. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que**
 como componente (b) se emplea al menos un poliol de la serie de pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
8. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** el
 45 copolímero (c) se compone en menos del 4 % en peso de elementos constructivos monoméricos que contienen
 grupos funcionales reactivos adicionales.
9. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizados por que** en el copolímero
 (c) la olefina está copolimerizada con éster (2-etil)hexílico de ácido acrílico.
- 50 10. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizados por que** en el
 copolímero (c) la olefina es eteno.
11. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizados por que**
 55 la relación en masa entre componente (b) y componente (c) se encuentra entre 5:1 y 1:5.
12. Procedimiento para la fabricación de productos, **caracterizado por que** se mezclan los materiales de moldeo
 termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en los porcentajes en peso indicados y se someten
 a una fundición inyectada, a una extrusión o al moldeo por soplado.
- 60 13. Productos que pueden obtenerse mediante fundición inyectada, extrusión o moldeo por soplado de materiales de
 moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Productos de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizados por que** se trata de fibras, láminas, productos
 65 semiacabados o piezas moldeadas.

15. Uso de al menos un poliol con al menos dos y como máximo 12 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular relativo medio en el intervalo de 64 a 2000 g/mol en combinación con al menos un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de ácido metacrílico o un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático con un índice de fluidez (MFI) medido a 190 °C y una carga de 2,16 kg en el intervalo de 100 g/10 min a 800 g/10 min para reducir o impedir daños termooxidativos en materiales de moldeo a base de poliamida o productos a base de poliamida que van a fabricarse a partir de estos materiales de moldeo, en donde en el caso del uso de polioles, que son mezclas de polioles oligoméricos y/o poliméricos, para este constituyente de la mezcla en lugar del peso molecular relativo es válido el peso molecular promedio en número (Mn).
- 5
- 10 16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** en el caso de los productos se trata de artículos de las industrias eléctrica, electrónica, de las telecomunicaciones, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria del entretenimiento.