

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 213**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2015 PCT/EP2015/062886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193144**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15727004 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3157987**

54 Título: **Composiciones de moldeo de poliamida, piezas moldeadas obtenidas a partir de las mismas, y uso de las mismas**

30 Prioridad:

20.06.2014 EP 14173315

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

09.07.2018

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

PARK, JUNG HOON

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 675 213 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 moldeo de poliamida, piezas moldeadas obtenidas a partir de las mismas, y uso de las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de moldeo de poliamida que comprende a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, b) al menos una fibra de vidrio plana como carga de refuerzo, c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-NH-R^2-NH-CO-R^3-CO-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes, y d) al menos un aditivo, a piezas moldeadas obtenidas de las mismas, y al uso de las mismas. Las piezas moldeadas según la presente invención pueden utilizarse ventajosamente para producir componentes para automóviles, por ejemplo componentes del motor tales como conducto de aire del enfriador intermedio, tapa de correa de distribución y cubierta del motor, y carcasas o piezas de carcasas de aparatos eléctricos, preferentemente cubierta del motor para un automóvil.

Antecedentes de la invención

Una poliamida es uno de los polímeros que se utilizan con frecuencia como plásticos de ingeniería para un intervalo muy amplio de aplicaciones.

Una composición de moldeo de poliamida tiene un interés comercial significativo y puede utilizarse para producir componentes eléctricos o de automóvil, por ejemplo componentes del motor tales como conducto de aire del enfriador intermedio, tapa de correa de distribución y cubierta del motor, generalmente mediante moldeo por inyección.

Para aplicaciones particulares, tales como componentes del motor de automóvil tales como conducto de aire del enfriador intermedio, tapa de correa de distribución y cubierta del motor, que se expondrán a altas temperaturas durante su ciclo de vida, se requiere una composición de moldeo de poliamida que sea capaz de exhibir una excelente resistencia al calor, es decir, una retención de alto rendimiento de propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción (RT) en rotura y resistencia al impacto Charpy después del envejecimiento térmico, alta temperatura de distorsión térmica (ADT), bajo alabeo y distorsión mínima durante el moldeo por inyección.

En general, una composición de moldeo de poliamida que comprende cargas de refuerzo exhibe excelentes propiedades mecánicas tales como alta rigidez y excelente dureza además de buena resistencia al calor, y por lo tanto puede utilizarse como materiales estructurales para automóviles. Además, es bien conocido en el campo que las fibras de vidrio planas pueden utilizarse para reforzar una composición de moldeo de poliamida en lugar de fibras de vidrio convencionales que tienen una sección transversal circular, ya que las fibras de vidrio planas tienen una sección transversal cuyos eje mayor y eje menor tienen diferentes valores que permiten una mayor densidad de envase a altos grados de refuerzo, dando como resultado un mayor módulo de elasticidad, mayor resistencia mecánica, especialmente a lo largo de la dirección de la fibra, y en consecuencia mejoran las resistencias mecánicas y la estabilidad dimensional de los artículos producidos utilizando la composición de poliamida debido a dichas ventajas geométricas en lugar de las fibras de vidrio convencionales. A este respecto, sin embargo, una cantidad relativamente alta, por ejemplo, al menos 40 % en peso (% p) de fibras de vidrio planas se incorporan generalmente en la composición de poliamida para cumplir con los requisitos mecánicos requeridos de la composición de poliamida, p. ej., módulo de tracción/elasticidad, esfuerzo de tracción/elasticidad, resistencia al impacto, etc. además de una alta estabilidad térmica. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 8.324.307 B2 desvela una composición de moldeo de poliamida reforzada que contiene poliamidas parcialmente aromáticas de alto punto de fusión y especialmente al menos 50 % en peso de fibras de vidrio planas, que muestran una buena procesabilidad, baja deformación, alta calidad superficial y mayor resistencia al impacto. El documento US 2012/0321829 se refiere a compuestos de moldeo de poliamida resistentes al envejecimiento en caliente basados en poliamidas semicristalinas, semiaromáticas, un método para prepararlos y sus usos. Por lo tanto, una composición de poliamida que comprende una cantidad limitada de fibras de vidrio planas, reduciendo, por ende, el peso total de la composición de poliamida mientras se mantienen propiedades mecánicas y térmicas ventajosas a la vez, es una insuficiencia actual en este campo de la tecnología.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición que comprende:

- 60 al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, en una cantidad de 70 a 84 % en peso;
- b) al menos una fibra de vidrio plana en una cantidad de 12 a menos de 20 % en peso;
- c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-NH-R^2-NH-CO-R^3-CO-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes; y
- 65 d) al menos un aditivo en una cantidad de 0 a 5 % en peso,

en la que la cantidad total de a) a d) es 100 % en peso de la composición.

Una de las características esenciales de la presente invención reside en el uso de fibras de vidrio planas en la composición, especialmente en lugar de fibras de vidrio convencionales como relleno de refuerzo. También se ha descubierto inesperadamente que se puede lograr una excelente resistencia térmica y propiedades mecánicas satisfactorias mediante el uso combinado de los ingredientes citados anteriormente, es decir, la poliamida semiaromática, semicristalina, la fibra de vidrio plana y la poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^3-\text{CO}-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes.

Otras características, detalles y ventajas de la presente invención surgirán aún más completamente tras la lectura de la siguiente descripción.

A lo largo de la descripción, incluyendo las reivindicaciones, la expresión "que comprende una(o)" debe entenderse como sinónimo de la expresión "que comprende al menos una(o)", a menos que se especifique lo contrario, y "entre" debe entenderse como inclusivo de los límites.

Además, según ciertas realizaciones de la presente invención, el presente inventor ha descubierto sorprendentemente que el uso de al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, por ejemplo, copoliamida 6,6/6T tal como aquellas comercializadas con el nombre comercial TechnylOne® además de al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^3-\text{CO}-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes, tales como poliamida 6,6, permite reducir particularmente la cantidad de fibras de vidrio planas como carga de refuerzo en una composición de poliamida sin deteriorar las propiedades mecánicas y térmicas.

En la presente invención, el término "poliamida" tiene por objeto indicar, en particular, una poliamida que comprende unidades recurrentes que cumplen con cualquiera de la fórmula (I) o fórmula (II) [unidades recurrentes (R_{PA})]:

fórmula (I): $-\text{NH}-\text{R}^1-\text{CO}-$

fórmula (II): $-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^3-\text{CO}-$,

en la que:

- R^1 , igual o diferente entre sí en cada ocurrencia, es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 17 átomos de carbono;
- R^2 , igual o diferente entre sí en cada ocurrencia, es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y
- R^3 , igual o diferente entre sí en cada ocurrencia, es un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 16 átomos de carbono.

Preferentemente, la poliamida consiste esencialmente en unidades recurrentes (R_{PA}), como se ha detallado anteriormente, entendiéndose que la cadena terminal, los defectos y otras irregularidades pueden estar presentes en la cadena de poliamida, sin afectar a las propiedades de la misma.

Las unidades recurrentes (R_{PA}) de la poliamida pueden ser todas del mismo tipo, o pueden ser de más de un tipo, es decir, que la poliamida puede ser una homopoliamida o una copoliamida.

En la presente invención, la expresión "poliamida alifática" tiene por objeto designar una poliamida, como se ha detallado anteriormente, cuyas unidades recurrentes (R_{PA}), como se detallado anteriormente, son unidades recurrentes de fórmula (I) o (II), en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos alifáticos [unidades recurrentes (R_{AA})].

En la presente invención, la expresión "poliamida semiaromática" tiene por objeto indicar una poliamida, como se detallado anteriormente, de la cual más de 15 % en moles, preferentemente más de 35 % en moles de las unidades recurrentes (R_{PA}), como se ha detallado anteriormente, son unidades recurrentes que tienen la fórmula (II) en la que una cualquiera de R^2 y R^3 comprende al menos una fracción aromática, tal como grupo fenileno, naftaleno, p-bifenileno y meta-xilileno, y el resto comprende al menos una fracción no aromática, tal como un grupo alifático [unidades recurrentes (R_{SA})]. La poliamida semiaromática puede comprender, además de unidades recurrentes (R_{SA}), como se ha detallado anteriormente, unidades recurrentes de tipo semiaromático (R_{PA}) que pueden ser totalmente alifáticas o totalmente aromáticas. En particular, la poliamida semiaromática puede ser una copoliamida que comprende unidades recurrentes (R_{SA}), como se ha detallado anteriormente, y unidades recurrentes (R_{AA}), como se ha detallado anteriormente: según estas realizaciones, por ende, la poliamida semiaromática comprende unidades recurrentes de poliamida alifática y semiaromática.

Según las realizaciones preferentes, la poliamida semiaromática comprende:

- de 20,0 a 50,0 % en moles, preferentemente de 30,0 a 40,0 % en moles de unidades recurrentes (R_{SA}), como se ha detallado anteriormente; y
- 5 - de 50,0 a 80,0 % en moles, preferentemente de 60,0 a 70,0 % en moles de unidades recurrentes (R_{AA}), como se ha detallado anteriormente.

En la presente invención, la expresión "poliamida semicristalina" tiene por objeto indicar, en particular, una poliamida que comprende una porción cristalizable y una porción amorfa en el esqueleto, es decir, un material polimérico amorfo contiene cadenas entrelazadas al azar y un material cristalino contiene dominios en los que las cadenas poliméricas están empaquetadas en una matriz ordenada, en la que estos dominios cristalinos están incrustados en una matriz polimérica amorfa. El punto de fusión se puede medir mediante cualquier método conocido, en particular mediante la norma ASTM D 3418, es decir, mediante calorimetría de barrido diferencial (CBD). La poliamida semicristalina de la presente invención tiene un punto de fusión superior a 150 °C, preferentemente superior a 210 °C, y más preferentemente superior a 230 °C. Además, la poliamida semicristalina de la presente invención tiene un calor de fusión superior a 5 J/g, preferentemente 30 J/g, y más preferentemente 50 J/g.

Las unidades recurrentes (R_{AA}) de la poliamida alifática se pueden obtener en particular mediante una reacción de policondensación de (1) uno de β -lactama, ácido 5-amino-pentanoico, ϵ -caprolactama, ácido 9-aminononanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico y/o (2) reacción de policondensación de al menos uno de ácido oxálico (HOOC-COOH), ácido malónico (HOOC-CH₂-COOH), ácido succínico [HOOC-(CH₂)₂-COOH], ácido glutárico [HOOC-(CH₂)₃-COOH], ácido adípico [HOOC-(CH₂)₄-COOH], ácido 2,4,4-trimetil-adípico [HOOC-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-COOH], ácido pimélico [HOOC-(CH₂)₅-COOH], ácido subérico [HOOC-(CH₂)₆-COOH], ácido azelaico [HOOC-(CH₂)₇-COOH], ácido sebácico [HOOC-(CH₂)₈-COOH], ácido undecanodioico [HOOC-(CH₂)₉-COOH], ácido dodecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₀-COOH], ácido tetradecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₂-COOH], ácido octadecanodioico [HOOC-(CH₂)₁₆-COOH] con al menos una de las diaminas, tales como 1,4-diamino-1,1-dimetilbutano, 1,4-diamino-1-etilbutano, 1,4-diamino-1,2-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,3-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,4-dimetilbutano, 1,4-diamino-2,3-dimetilbutano, 1,2-diamino-1-butiletano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diamino-octano, 1,6-diamino-2,5-dimetilhexano, 1,6-diamino-2,4-dimetilhexano, 1,6-diamino-3,3-dimetilhexano, 1,6-diamino-2,2-dimetilhexano, 1,9-diaminononano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, 1,7-diamino-2,3-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,4-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,5-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,2-dimetilheptano, 1,10-diaminododecano, 1,8-diamino-1,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-1,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,5-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,2-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,4-dimetiloctano, 1,6-diamino-2,4-dietilhexano, 1,9-diamino-5-metilnonano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano.

Las unidades recurrentes a modo de ejemplo (R_{AA}) de la poliamida alifática son particularmente:

- (i) -NH-(CH₂)₅-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de ϵ -caprolactama;
- (ii) -NH-(CH₂)₈-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación del ácido 9-aminononanoico;
- (iii) -NH-(CH₂)₉-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación del ácido 10-aminodecanoico;
- (iv) -NH-(CH₂)₁₀-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación del ácido 11-aminoundecanoico;
- (v) -NH-(CH₂)₁₁-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de laurilactama;
- (vi) -NH-(CH₂)₆-NH-CO-(CH₂)₄-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de hexametildiamina y ácido adípico;
- (vii) -NH-(CH₂)₆-NH-CO-(CH₂)₈-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de hexametildiamina y ácido sebácico;
- (viii) -NH-(CH₂)₆-NH-CO-(CH₂)₁₀-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de hexametildiamina y ácido dodecanoico;
- (ix) -NH-(CH₂)₁₀-NH-CO-(CH₂)₁₀-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de decametildiamina y ácido dodecanoico;
- (x) -NH-(CH₂)₆-NH-CO-(CH₂)₇-CO-, es decir unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de hexametildiamina y ácido azelaico (también conocido como ácido nonandioico);
- (xi) -NH-(CH₂)₁₂-NH-CO-(CH₂)₁₀-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de dodecametildiamina y ácido dodecanoico;
- (xii) -NH-(CH₂)₁₀-NH-CO-(CH₂)₈-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de decametildiamina y ácido sebácico;
- (xiii) -NH-(CH₂)₄-NH-CO-(CH₂)₄-CO-, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de 1,4-butanodiamina y ácido adípico; y

(xiv) $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_8\text{-CO-}$, es decir, unidades recurrentes que se pueden obtener particularmente por reacción de policondensación de 1,4-butanodiamina y ácido sebácico.

Las unidades recurrentes (R_{SA}) de la poliamida semiaromática se pueden obtener en particular (i) mediante reacción de policondensación de al menos un ácido dicarboxílico aromático [ácido (AR)], en particular seleccionado entre el grupo que consiste en ácido isoftálico (AI), y ácido tereftálico (AT), ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 2,4-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico, 2,2-bis(4-carboxifenil)propano, bis(4-carboxifenil)metano, 2,2-bis(4-carboxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(4-carboxifenil)cetona, 4,4'-bis(4-carboxifenil)sulfona, 2,2-bis(3-carboxifenil)propano, bis(3-carboxifenil)metano, 2,2-bis(3-carboxifenil)hexafluoropropano, 2,2-bis(3-carboxifenil)cetona, bis(3-carboxifenoxi)benceno, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, 2,7-ácido naftalendicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 2,3-naftalendicarboxílico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico con al menos una diamina alifática [amina (AL)], en particular seleccionada entre el grupo que consiste en 1,4-diamino-1,1-dimetilbutano, 1,4-diamino-1-etilbutano, 1,4-diamino-1,2-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,3-dimetilbutano, 1,4-diamino-1,4-dimetilbutano, 1,4-diamino-2,3-dimetilbutano, 1,2-diamino-1-butiletano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diamino-octano, 1,6-diamino-2,5-dimetilhexano, 1,6-diamino-2,4-dimetilhexano, 1,6-diamino-3,3-dimetilhexano, 1,6-diamino-2,2-dimetilhexano, 1,9-diaminononano, 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, 1,7-diamino-2,3-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,4-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,5-dimetilheptano, 1,7-diamino-2,2-dimetilheptano, 1,10-diaminododecano, 1,8-diamino-1,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-1,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,4-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,5-dimetiloctano, 1,8-diamino-2,2-dimetiloctano, 1,8-diamino-3,3-dimetiloctano, 1,8-diamino-4,4-dimetiloctano, 1,6-diamino-2,4-dietilhexano, 1,9-diamino-5-metilnonano, 1,11-diaminoundecano y 1,12-diaminododecano, o (i) mediante reacción de policondensación de al menos un ácido dicarboxílico alifático [ácido (AR)] seleccionado entre el grupo que consiste en ácido oxálico (HOOC-COOH), ácido malónico ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$), ácido succínico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$], ácido glutárico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$], ácido 2,2-dimetil-glutárico [$\text{HOOC-C(CH}_3\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$], ácido adípico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$], ácido 2,4,4-trimetil-adípico [$\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$], ácido pimélico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$], ácido subérico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$], ácido azelaico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$], ácido sebácico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$], ácido undecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_9\text{-COOH}$], ácido dodecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$], ácido tetradecanodioico [$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$] con al menos una diamina aromática [amina (AL)], en particular seleccionada entre el grupo que consiste en metafenilendiamina, meta-xilendiamina y para-xilendiamina. Las unidades recurrentes (R_{SA}) de la poliamida semiaromática se obtienen preferentemente a partir de policondensación de al menos un ácido (AR) y una amina (AL), como se ha detallado anteriormente.

El ácido (AR) de unidades recurrentes (R_{SA}) es preferentemente al menos un ácido ftálico seleccionado entre el grupo que consiste en ácido isoftálico (AI) y ácido tereftálico (AT). El ácido isoftálico y el ácido tereftálico se pueden utilizar solos o en combinación. El ácido ftálico es preferentemente ácido tereftálico, opcionalmente en combinación con ácido isoftálico. La amina (AL) de unidades recurrentes (R_{SA}) es preferentemente al menos una diamina seleccionada entre el grupo que consiste en 1,6-diaminohexano, 1,8-diamino-octano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano y mezclas de los mismos, y más preferentemente 1,6-diaminohexano.

Ejemplos específicos de a) la poliamida semiaromática, semicristalina pueden comprender, entre otros, copoliamida 6,6/6T, copoliamida 6,10/6T, copoliamida 6,12/6T, copoliamida 12/6T y cualquier combinación de las mismas, preferentemente copoliamida 6,6/6T.

La poliamida semiaromática, semicristalina particularmente preferida para utilizarse en la composición de la presente invención es la copoliamida 6,6/6T que tiene una relación molar de poliamida 6,6 con respecto a poliamida 6T entre 4:1 y 1:1, preferentemente alrededor de 2:1.

Se puede utilizar una o más de una poliamida semiaromática, semicristalina en la composición. Por ende, según ciertas realizaciones, se pueden utilizar mezclas de poliamidas semiaromáticas, semicristalinas.

En la presente invención, a) se prefiere al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, que tiene de 60 a 140 ml/g de cantidad de viscosidad medida según la norma ISO 307. El método ISO 307 determina la cantidad de viscosidad de una poliamida como una solución de 0,005 g/ml en 90 % en peso de ácido fórmico a 25 °C. Más preferentemente, la cantidad de viscosidad de a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina es de 80 a 90 ml/g.

Una cantidad de a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina es de 70,0 a 84,0 % en peso con respecto al peso total de la composición. Preferentemente, la cantidad de a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina es de 74,5 % en peso a 81,0 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Las porciones aromáticas en las poliamidas semiaromáticas, semicristalinas sirven para elevar el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de las poliamidas semiaromáticas, semicristalinas en comparación con las poliamidas alifáticas.

En general, las poliamidas semiaromáticas, semicristalinas son polímeros altamente rígidos que presentan un alto módulo y resistencia, pero muestran una fragilidad relativamente alta debido a la presencia de las porciones

aromáticas en las poliamidas semiaromáticas, lo que limita su uso en ciertas aplicaciones. Estos problemas se pueden resolver al menos parcialmente mediante la incorporación de c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-NH-R^2-NH-CO-R^3-CO-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes en la composición de poliamida.

Con el motivo anterior, c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $-NH-R^2-NH-CO-R^3-CO-$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes, se utiliza en la presente composición según la invención para compensar una característica poco frágil de a) la poliamida semiaromática, semicristalina.

Ejemplos específicos de dicha c) al menos una poliamida alifática que se puede utilizar ventajosamente en la composición proporcionada por la presente son particularmente:

- poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 6,6/6,10 y cualquier combinación de las mismas.

La poliamida alifática particularmente preferida para utilizarse en la composición de la presente invención es la poliamida 6,6.

En la presente invención, c) se prefiere al menos una poliamida alifática, que tiene de 105 a 200 ml/g de cantidad de viscosidad medida según la norma ISO 307. El método ISO 307 determina la cantidad de viscosidad de una poliamida como una solución de 0,005 g/ml en 90 % en peso de ácido fórmico a 25 °C. Más preferentemente, la cantidad de viscosidad de c) al menos una poliamida alifática es de 120 a 130 ml/g.

Una cantidad de dicha c) al menos una poliamida alifática es de 4,0 a 10,0 % en peso con respecto al peso total de la composición. Preferentemente, la cantidad de dicha c) al menos una poliamida alifática es de 5,0 % en peso a 8,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la presente invención comprende b) al menos una fibra de vidrio plana como carga de refuerzo.

En la presente invención, la expresión "fibras de vidrio planas" tiene por objeto indicar, en particular, fibras de vidrio que tienen una sección transversal no circular. Las fibras de vidrio planas adecuadas para ser utilizadas como carga de refuerzo en la composición de la presente invención pueden tener cualquier sección transversal no circular tal como una sección elíptica, sección circular oblonga, sección rectangular, una sección en la que se conectan semicírculos a ambos lados cortos de un rectángulo y una sección en capullo.

La relación de aspecto (= eje mayor/eje menor) de dicha sección transversal no circular de las fibras de vidrio planas es ventajosamente de 1,5 a 10, preferentemente de 2,0 a 6,0.

La relación de aspecto descrita en la presente memoria descriptiva puede determinarse analizando una imagen obtenida observando una sección transversal de la fibra de vidrio planas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) y circunscribiendo la sección no circular de la fibra de vidrio planas con un rectángulo. La relación de aspecto se obtiene calculando A (= longitud de R_a)/ B (= longitud de R_b) en el que A y B son la longitud de un lado largo R_a y un lado corto R_b de un rectángulo circunscrito a la fibra de vidrio plana en la imagen observada.

La naturaleza de los vidrios que constituyen las fibras de vidrio planas de la composición de la presente invención no está particularmente limitada y puede incluir vidrio E, vidrio T, vidrio NE, vidrio C, vidrio S, vidrio S2 y vidrio R, y similares.

La cantidad de b) al menos una fibra de vidrio planas como carga de refuerzo es de 12,0 a menos de 20,0 % en peso con respecto al peso total de la composición, tal como por ejemplo 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 19,5 % en peso y cualquier intervalo comprendido entre estos valores. Preferentemente, la cantidad de b) al menos una fibra de vidrio plana como carga de refuerzo es de 13,0 a 17,0 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización de la presente invención, la composición también puede comprender una combinación de fibras de vidrio planas y fibras de vidrio convencionales como carga de refuerzo.

Además, la composición según la presente invención puede comprender opcionalmente d) al menos un aditivo. Ejemplos de los aditivos, que se pueden utilizar ventajosamente, incluyen un colorante, un lubricante, un estabilizador a la luz y/o al calor, un modificador de impacto, un retardador de llama, un plastificante, un agente nucleante, un catalizador, un antioxidante, un agente antiestático, un pigmento y cualquier combinación de los mismos.

En una realización particular de la presente invención, una cantidad de d) al menos un aditivo puede ser de 0 a 5,0 % en peso, preferentemente de 0 a 3,5 % en peso con respecto al peso total de la composición. El intervalo de concentración en peso del aditivo, si está contenido en la composición de la presente invención, puede ser de 0,5 a

3,5 % en peso, preferentemente de 0,5 a 2,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización preferente de la presente invención, la composición comprende:

- 5 a) al menos una poliamida semiaromática en una cantidad de 74,5 a 81,0 % en peso;
b) al menos una fibra de vidrio plana en una cantidad de 13,0 a 17,0 % en peso;
c) al menos una poliamida alifática en una cantidad de 5,0 a 8,5 % en peso; y
d) al menos un aditivo en una cantidad de 0,5 a 2,5 % en peso,

10 en la que la cantidad total de a) a d) es 100 % en peso de la composición.

15 Para la preparación de una composición de poliamida, estos aditivos y fibras de vidrio planas se pueden añadir a la poliamida por medios convencionales adecuados para los aditivos y las fibras de vidrio planas, por ejemplo, durante la polimerización o como una mezcla fundida. Las fibras de vidrio planas se dosifican preferentemente en la masa fundida de poliamida a través de un alimentador lateral.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a piezas moldeadas producidas por moldeo por inyección de la presente composición de poliamida.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un uso de las piezas moldeadas para producir componentes eléctricos o de automóvil, por ejemplo componentes del motor tales como conducto de aire del enfriador intermedio, tapa de correa de distribución y cubierta del motor, y carcasas o piezas de carcasas de aparatos eléctricos, preferentemente cubierta del motor para un automóvil.

25 La composición según la invención puede utilizarse como materia prima, por ejemplo para la preparación de artículos por moldeo por inyección, moldeo por inyección/por soplado, por extrusión, moldeo por extrusión/por soplado, preferentemente mediante moldeo por inyección. Según una realización, la composición de poliamida se extruye en forma de varillas, por ejemplo, en una extrusora de doble husillo, y luego se corta en gránulos. Las piezas moldeadas se preparan entonces fundiendo dichos gránulos y suministrando la composición fundida en dispositivos
30 de moldeo por inyección.

Otros detalles o ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a través de los ejemplos que se dan a continuación. La presente invención se dilucidará mediante los siguientes ejemplos, que tienen por objeto demostrar, pero no restringir, la invención.

35 Ejemplos

Los reactivos químicos utilizados en los Ejemplos se especifican de la siguiente manera:

- 40 - Poliamida 6,6/6T: STABAMID® 26UE1 disponible en Solvay Polyamide & Intermediates, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 278 °C y un calor de fusión de aproximadamente 57 J/g;
- Poliamida 6,6: STABAMID® 26AE1 K PA66 disponible en Solvay Polyamide & Intermediates;
- Poliamida 6: Domamid®24 disponible en Domo Chemicals;
45 - Fibras de vidrio convencionales (10 micrómetros): fibras de vidrio ECSO® 3T-289H de Nippon Electric Glass Co., Ltd.;
- Fibras de vidrio convencionales (7 micrómetros): fibras de vidrio ECS301-HP de Chongqing Polycomp International Corp.; y
- Fibras de vidrio planas: ECS301-HF con una relación de aspecto de 4:1 disponible en Chongqing Polycomp International Corp.

50 Las composiciones de poliamida se obtuvieron por i) suministro de todos los componentes indicados en la Tabla 1 a continuación, excepto fibras de vidrio a través del alimentador principal después del premezclado y fibras de vidrio a través de un alimentador lateral de una extrusora de doble husillo de W&P ZSK26MC, disponible en Coperion, ii) mezclado de todos los componentes en la extrusora, y iii) extrusión posterior de la mezcla. Las temperaturas de extrusión fueron 280-280-280-300-300-300-200 °C desde la boquilla a la tolva, y el rendimiento y las RPM fueron de 20 kg/h y 250, respectivamente. Las mezclas extruidas se enfriaron luego en agua a temperatura ambiente.

Las composiciones preparadas como Ej. 1 a Ej. 5 se detallan en la Tabla 1 a continuación. Las proporciones se indican en porcentajes en peso (% p) en la composición.

60

Tabla 1

Componente (en % en peso)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Poliamida 6,6/6T	74,48	74,48	74,48	-	74,48
Poliamida 6,6	6,0	6,0	6,0	-	-
Poliamida 6	-	-	-	80,48	6,0
Fibras de vidrio convencionales (10 micrómetros)	17,0	-	-	-	-
Fibras de vidrio convencionales (7 micrómetros)	-	17,0	-	-	-
Fibras de vidrio planas	-	-	17,0	17,0	17,0
Aditivos	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
Total	100	100	100	100	100

Las propiedades mecánicas de estas composiciones se midieron antes y también después del envejecimiento térmico, mientras que ADT solo se midió antes del envejecimiento térmico. Los resultados se resumieron en la Tabla 2 y la Tabla 3 a continuación, es decir, la resistencia a la tracción (RT) en rotura, impacto Charpy (kJ/m²) y ADT (°C). RT en rotura se midió según la norma ISO 527, impacto Charpy según la norma ISO 148 y ADT según la norma ASTM D648. Además, la relación de retención de RT en rotura y el impacto Charpy después del envejecimiento térmico se calculó en la Tabla 4 a continuación.

5

10 El envejecimiento térmico se implementó a 180 °C durante 1.000 horas.

Tabla 2 (Antes del envejecimiento térmico)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Resistencia a la tracción (MPa)	112	136	99	100	105
Impacto Charpy (kJ/m ²)	4,99	5,6	6,8	6,6	7,0
ADT (°C)	239	243	242	200	215

Tabla 3 (Después del envejecimiento térmico)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Resistencia a la tracción (MPa)	77,8	79,2	76,24	81,35	76,5
Impacto Charpy (kJ/m ²)	4,83	4,33	6,39	6,5	6,2

15

Tabla 4 (Relación de retención antes del envejecimiento térmico)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Resistencia a la tracción (%)	69,46	58,24	77,01	81,35	72,86
Impacto Charpy (%)	96,79	77,32	93,97	98,48	88,57

Como se confirma a partir de los datos experimentales en la Tabla 2 y la Tabla 3, el valor inicial para RT en rotura para las composiciones que tienen un 17 % en peso de fibras de vidrio planas (composición de la invención: Ej. 3 y composiciones comparativas: Ej. 4 y Ej. 5) fue menor que aquellos para las composiciones que tienen la misma cantidad de fibras de vidrio convencionales que tienen diámetros de 10 y 7 micrómetros, respectivamente (composiciones comparativas: Ej. 1 y Ej. 2). Sin embargo, los valores después del envejecimiento térmico a 180 °C durante 1.000 horas fueron similares para Ej.1 a Ej. 5, es decir, las relaciones de retención después del envejecimiento térmico del Ej. 3 a Ej. 5 fueron superiores a las de Ej. 1 y Ej. 2 como se muestra en la Tabla 4 anterior. También se observó que la relación de retención del impacto Charpy antes y después del envejecimiento térmico mostró un nivel particularmente excelente para Ej. 3.

20

25

Los datos experimentales anteriores muestran que el 17 % en peso de fibras de vidrio planas dio como resultado una alta conservación de las propiedades mecánicas de la composición de poliamida relevante después del envejecimiento térmico en comparación con la misma cantidad de fibras de vidrio convencionales. En particular, RT en rotura después del envejecimiento térmico para la composición de la invención (Ej. 3) disminuyó solo aproximadamente 23 %, mientras que se observó aproximadamente una disminución de 30 %, aproximadamente 42 %, aproximadamente 29 %, y aproximadamente 27 % para las composiciones comparativas (Ej. 1, Ej. 2, Ej. 4 y Ej. 5), respectivamente.

30

35

Además, los datos experimentales anteriores también muestran que la combinación específica de poliamidas afectaba esencialmente a ADT. Las composiciones comparativas que tienen una estructura polimérica diferente (Ej. 4 y Ej. 5) en comparación con la composición de la invención (Ej. 3) como se describe en la Tabla 1, exhibieron una disminución significativa de ADT, incluso aquellas composiciones comparativas que comprenden 17 % en peso de fibras de vidrio planas mostraron una alta conservación de las propiedades mecánicas de la composición de poliamida relevante después del envejecimiento térmico, como se ha mencionado anteriormente. En la Tabla 2, ADT del Ej. 4 era de 200 °C y la del Ej. 5 era 215 °C, mientras que ADT del Ej. 3 era de 242 °C.

40

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, en una cantidad de 70 a 84 % en peso (% p);
 b) al menos una fibra de vidrio plana en una cantidad de 12 a menos de 20 % en peso;
 c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $\text{-NH-R}^2\text{-NH-CO-R}^3\text{-CO-}$ en una cantidad de 4 a 10 % en peso, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí en cada
 10 ocurrencia, son grupos hidrocarbonados alifáticos divalentes; y
 d) al menos un aditivo en una cantidad de 0 a 5 % en peso,

en la que el peso total de a) a d) es 100 % en peso de la composición.

15 2. La composición según la reivindicación 1, en la que a) la poliamida semiaromática, semicristalina se selecciona entre el grupo que consiste en copoliamida 6,6/6T, copoliamida 6,10/6T, copoliamida 6,12/6T, copoliamida 12/6T y cualquier combinación de las mismas, preferentemente copoliamida 6,6/6T.

20 3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en la que a) la poliamida semiaromática, semicristalina es la copoliamida 6,6/6T que tiene una relación molar de poliamida 6,6 con respecto a la poliamida 6T comprendida entre 4:1 y 1:1, preferentemente aproximadamente 2:1.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación de aspecto de b) las fibras de vidrio planas es de 1,5 a 10, preferentemente de 2,0 a 6,0.

25 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R^2 y R^3 en la fórmula $\text{-NH-R}^2\text{-NH-CO-R}^3\text{-CO-}$ son un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, respectivamente.

30 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que c) la poliamida alifática se selecciona entre el grupo que consiste en poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 6,6/6,10 y cualquier combinación de las mismas, preferentemente poliamida 6,6.

35 7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que d) al menos un aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en un colorante, un lubricante, un estabilizador a la luz y/o al calor, un modificador de impacto, un retardador de llama, un plastificante, un agente nucleante, un catalizador, un antioxidante, un agente antiestático, un pigmento y cualquier combinación de los mismos.

40 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende a) al menos una poliamida semiaromática, semicristalina, en una cantidad de 74,5 a 81,0 % en peso con respecto al peso total de la composición.

9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende b) al menos una fibra de vidrio plana, en una cantidad de 13,0 a 17,0 % en peso con respecto al peso total de la composición.

45 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende c) al menos una poliamida alifática que comprende unidades recurrentes que cumplen con la fórmula $\text{-NH-R}^2\text{-NH-CO-R}^3\text{-CO-}$ en una cantidad de 5,0 a 8,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

50 11. Piezas moldeadas producidas por moldeo por inyección de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

55 12. Uso de las piezas moldeadas según la reivindicación 11 para producir componentes del motor tales como conducto de aire del enfriador intermedio, tapa de correa de distribución y cubierta del motor, o carcasas o piezas de carcasas de aparatos eléctricos, preferentemente cubierta del motor para un automóvil.

13. Componentes del motor, o carcasas o piezas de carcasas de aparatos eléctricos que comprenden las piezas moldeadas según la reivindicación 11.

60 14. Una cubierta del motor para un automóvil que comprende las piezas moldeadas según la reivindicación 11.