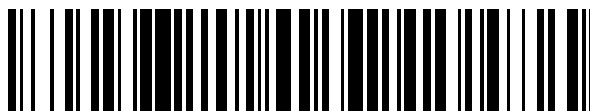


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 543**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3492 (2006.01)

C07D 251/34 (2006.01)

C07D 251/32 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011** **E 11163403 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2380928**

54 Título: **Reticulante de (iso)cianurato de trisalquenilo y procedimiento para la producción de polímeros orgánicos reticulados con el mismo**

30 Prioridad:

22.04.2010 DE 102010028062

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

10.09.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

SCHAUHOFF, STEPHANIE y
TRAGESER, MARTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 680 543 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

Reticulante de (iso)cianurato de trisalquenilo y procedimiento para la producción de polímeros orgánicos reticulados con el mismo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros orgánicos reticulados mediante la reacción de un polímero con el agente de reticulación isocianurato de trihexenilo así como a nuevos compuestos de este grupo.

10 Estado de la técnica:

Los requisitos térmicos de los materiales de plástico en cuanto a la temperatura de uso continuado así como a altas cargas térmicas breves aumentan constantemente. El trasfondo de las temperaturas de uso continuado crecientes en el sector del automóvil es por ejemplo el desarrollo de motores cada vez más eficientes así como el aislamiento acústico cada vez mejor, que permite que la temperatura aumente de manera continua en el compartimento del motor. Entre tanto, los fabricantes de automóviles requieren temperaturas de uso continuado de hasta 250°C. Por tanto, cada vez más materiales de caucho convencionales se sustituyen por aquellos con mayor estabilidad térmica o por plásticos termoplásticos de alto punto de fusión.

20 Para aplicaciones en el campo de la electrónica, tal como por ejemplo "conectores", "portacontactos" o placas de circuito impreso, se necesitan materiales que tienen que resistir temperaturas muy altas brevemente, que en determinadas circunstancias se encuentran por encima de su punto de fusión, tal como pueden aparecer por ejemplo en la soldadura de compuestos metálicos o en el caso de sobretensiones, sin variar su forma.

25 Para satisfacer estos requisitos se utilizan termoplastos, aumentándose adicionalmente su estabilidad térmica mediante reticulación por radicales. La reticulación puede mejorarse claramente de manera esencial mediante coagentes tal como por ejemplo cianurato de trialilo (TAC) o isocianurato de trialilo (TAICROS®).

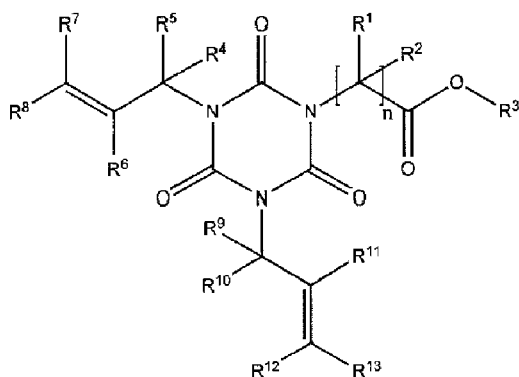
30 Los materiales de plástico que se tienen en cuenta para estos altos requisitos (polímeros de ingeniería y polímeros de alto rendimiento), tal como por ejemplo poliamidas de los tipos PA 12, PA 11, PA 6, PA 66, PA 46 o poliésteres, tienen sin embargo temperaturas de función y de procesamiento tan altas (> 180°C), que por ejemplo ya no puede utilizarse TAC, dado que a estas temperaturas ya se polimeriza térmicamente. TAICROS puede utilizarse según los tiempos de procesamiento hasta como máximo 250°C, dado que es térmicamente más estable. Sin embargo, tiene la desventaja de que a estas temperaturas de procesamiento presenta una presión de vapor relativamente alta, lo que conduce a una pérdida de reticulante y sobre todo a problemas de emisión. Debido a esto es muy difícil garantizar una concentración uniforme de reticulante en la combinación.

El documento DE10241914 da a conocer la reticulación de caucho fluorado con isocianurato de trimetalilo y peróxido de dicumilo.

40 El documento US2007/0208142 da a conocer un procedimiento para la producción de un polímero orgánico reticulado mediante la reacción de un caucho fluorado con isocianurato de trisalilo.

45 El documento US3108987 da a conocer un procedimiento para la producción de un polímero orgánico reticulado mediante la reacción de un polímero con cianurato de trimetalilo y cianurato de trietalilo.

En 2009 Nippon Kasei publicó una patente, que proporciona nuevos reticulantes modificados de estructura



50 para elastómeros y termoplastos, que tienen la ventaja de que son sólidos y por tanto pueden incorporarse más fácilmente en un cilindro o en la extrusora, presentan una mejor compatibilidad con cauchos fluorados y por tanto conducen a una reducción del problema de la contaminación del molde.

5 Sin embargo, estos compuestos tienen la desventaja de que en cuanto a la reticulación por radicales ya solo son difuncionales y de manera correspondiente menos eficaces desde el punto de vista de la reticulación. Tienen además la desventaja de que con un grupo éster introduce una función adicional, químicamente menos estable, en el material, que puede hidrolizarse y liberar compuestos de bajo peso molecular, lo que es desventajoso para la resistencia química de los polímeros reticulados. No se conoce nada sobre la resistencia térmica o la presión de vapor del compuesto.

10 Por tanto, existe la necesidad de un reticulante térmicamente estable con una presión de vapor claramente menor que TAICROS, pero una eficiencia de reticulación y propiedades de polimerización comparables. Un reticulante de este tipo no está disponible actualmente en el mercado.

15 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un polímero orgánico reticulado mediante la reacción de un polímero con un agente de reticulación, caracterizado porque el agente de reticulación es isocianurato de trihexenilo (135:123157 CA, Synthesis and characterization of triallylphenoxytriazine and the properties of its copolymer with bismaleimide, Fang, Qiang; Jiang, Luxia, Journal of Applied Polymer Science (2001), 81(5), 1248-1257).

20 El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para polímeros termoplásticos, tales como por ejemplo polímeros de polivinilo, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(éteres de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poliacetales, polifenilensulfonas, fluoropolímeros o sus mezclas, siempre que se conozca que son compatibles entre sí.

25 Se prefieren polímeros de alto punto de fusión con puntos de fusión > 180°C tales como poliestirenos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(éteres de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poliacetales, polifenilensulfonas, fluoropolímeros o sus mezclas, siempre que se conozca que son compatibles entre sí.

Se prefieren especialmente poliamidas y poliésteres o sus mezclas.

30 Según el estado de la técnica se producen entonces mezclas a partir de los polímeros fundidos y los compuestos que actúan como reticulantes a una temperatura de procesamiento, que es igual a la temperatura de fusión del polímero u oligómero o se encuentra por encima.

35 El isocianurato de trihexenilo se utiliza en particular en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, en particular del 0,5 al 7% en peso, de manera especialmente preferible del 1 al 5% en peso, con respecto al monómero, oligómero y/o polímero reticulable.

40 La cantidad del reticulante depende en general del polímero específico y del campo de utilización pretendido de este polímero. Una combinación con otros componentes que actúan de manera reticulante no se excluye, pero no es necesaria.

45 La reticulación puede tener lugar de manera peroxídica o mediante reticulación por haz electrónico. En el caso de los polímeros de alto punto de fusión utilizados de manera especialmente preferida según la invención solo puede emplearse la reticulación por haz electrónico, que tiene lugar a temperatura ambiente, mientras que la temperatura de procesamiento de los peróxidos asciende como máximo a 150°C, y en el caso de sistemas reticulados de manera peroxídica la temperatura de reticulación se encuentra a de 160 a 190°C. Por tanto, una reticulación peroxídica tiene lugar preferiblemente en polímeros u oligómeros con un punto de fusión de desde 100 hasta 150°C.

50 Sin embargo, los reticulantes utilizados según la invención también son adecuados para la reticulación de elastómeros reticulables por radicales, tal como por ejemplo caucho natural, caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho de etilenpropileno, caucho nitrílico, caucho nitrílico hidrogenado, caucho de cloropreno, clorosulfonilpolietileno, caucho acrílico, caucho etilenacrílico, caucho fluorado, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, caucho de silicona o sus mezclas, ofreciendo en particular ventajas a temperaturas de procesamiento mayores y debido a las cadenas laterales más largas son más compatibles con elastómeros apolares, tal como por ejemplo caucho fluorado.

La nomenclatura de los restos de hidrocarburo corresponde a la de Handbook of Chemistry and Physics, 52ª edición, 1972-1972.

60 La producción de los compuestos utilizados tiene lugar según el siguiente procedimiento:

Análogos de TAC:

65 Los compuestos que contienen grupos OH o alcoholes correspondientes a los sustituyentes se disponen previamente con algo de agua con enfriamiento y entonces se dosifican simultáneamente a temperaturas de reacción de desde 5 hasta 20°C, en la mayoría de los casos de 7 a 15°C, cloruro de cianuro y sosa cáustica en el

transcurso de desde 1 hasta 2 horas. Tras la adición tiene lugar un procesamiento y una separación de la matriz orgánica mediante la adición de agua y la separación de fases correspondiente.

5 La matriz orgánica se libera entonces de manera destilativa de restos de agua y de disolvente (compuestos que contienen grupos OH o alcoholes utilizados) y por consiguiente se obtiene los productos objetivo.

10 Los compuestos que contienen grupos OH o alcoholes recuperados mediante destilación pueden suministrarse de nuevo al proceso. Las síntesis tienen lugar a una razón molar cloruro de cianuro:compuesto que contiene grupos OH o alcohol:sosa cáustica de desde 1,0:3,3:3,1 hasta 1,0:6,0:3,5, pero en particular de 1,0:5,1:3,36.

La identidad de los compuestos se confirmó a través de HPLC-MS.

Análogos de TAICROS (de manera correspondiente a isocianurato de trihexenilo)

15 Las síntesis tienen lugar a partir de cianurato de sodio (sal de trisodio del ácido isocianúrico) y los cloruros de alqueno correspondientes o compuestos sustituidos con cloruro en particular en dimetilformamida como disolvente, disponiéndose previamente todos los componentes, preferiblemente de manera conjunta y haciéndose reaccionar entonces a de 120 a 145°C durante de 5 a 8 horas. Tras el enfriamiento se elimina mediante filtración de la sal y la fase orgánica obtenida se libera de manera destilativa a vacío de dimetilformamida y por consiguiente se obtienen los productos objetivo.

Las síntesis tuvieron lugar a una razón molar 1:3 de los reactantes cianurato de sodio y cloruros.

25 La identidad de los compuestos se confirmó a través de HPLC-MS.

30 También son objeto de la invención composiciones reticulables, que contienen un polímero, seleccionado del grupo de polímeros de polivinilo, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(éteres de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poliacetales, polifenilensulfonas, fluoropolímeros o sus mezclas, en particular poliamidas y poliésteres o sus mezclas o elastómeros seleccionados del grupo de caucho natural, caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho de etilenpropileno, caucho nitrílico, caucho nitrílico hidrogenado, caucho de cloropreno, clorosulfonilpolietileno, caucho acrílico, caucho etilenacrílico, caucho fluorado, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, caucho de silicona o sus mezclas e isocianurato de trihexenilo.

Ejemplos

35 Exámenes de la técnica de aplicación de los reticulantes:

En los ejemplos se usan los siguientes compuestos:

40 TAC: cianurato de trialilo
 TAIC (TAICROS®): isocianurato de trialilo
 TMAC: cianurato de trimetilalilo
 TMAIC: isocianurato de trimetilalilo
 45 THC: cianurato de trihexenilo
 THIC: isocianurato de trihexenilo
 TAPC: cianurato de trialilfenilo

1. Propiedades de los reticulantes:

50 1.1 Pérdida de peso en caso de calentamiento:

Como se muestra en la siguiente tabla, los nuevos compuestos tienen una presión de vapor claramente menor que TAIC. Esto se expresa en una pérdida de peso claramente menor en el caso de calentar hasta temperaturas elevadas.

Tabla 1

	TAC	TAIC	TMAIC	TMAC	THC	THIC	TAPC
MG [g/mol]	249,27	249,27	291,35	291,35	375,51	375,51	477,55
TGA (cond.: desde RT hasta 350°C, tasa de calentamiento 10 K/min bajo aire) pérdida de peso (%) a							
200°C	1,9 14,6 47,7*	3,7 26,1 99,8	2,0 15,1 61,8	0,9 5,4 36,3	1,1 2,6 12,9	4,9 6,4 10,9	0,8 0,9 3,0
250°C	48,4*	99,9	69,3*	65,4	36,5	24,6	16,2
300°C							
350°C							
* ¡material polimerizado!							

1.2 Estabilidad térmica:

- 5 Para estudiar la estabilidad térmica se dispusieron pequeñas cantidades (50 - 100 mg) de las sustancias a diferentes temperaturas y se hace un seguimiento de la variación del contenido en monómero a lo largo del tiempo por medio de análisis de HPLC. A este respecto, todos los compuestos se habían estabilizado con 100 ppm de MEHQ (metilhidroquinona).
- 10 En las siguientes tablas se indican los contenidos en monómero residual en %:

Tabla 2

160°C	TAC	TAICROS	TAICROS-M	TMAC	THC	THIC	TAPC
Tiempo (horas)	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]
0	100	100	100	100,0	100,0	100,0	100,0
1	90	98	100	100,0	100,0	100,0	100,0
5	0	96,2	100	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla 3

200°C	TAC	TAICROS	TAICROS-M	TMAC	THC	THIC	TAPC
Tiempo (min)	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100	100
2	94,5	100,0	94,3	96,7	96,2	93,5	90,9
5	53,8	85,4	84,7	79,7	91,8	92,6	79,3
10	41,1	23,6	74,5	52,1	81,2	90,7	71,6

15

Tabla 4

225°C	TAC	TAICROS	TAICROS-M	TMAC	THC	THIC	TAPC
Tiempo (min)	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100	100
2	0 *	60,8	89,2	73,1	88,2	88,5	80,3
5	0 *	24,0	73,8	47,6	75,4	76,9	66,3
10	0 *	21,6	65,8	36,2	56,5	65	49,1

Tabla 5

250°C	TAC	TAICROS	TAICROS-M	TMAC	THC	THIC	TAPC
Tiempo (min)	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]	Contenido [%]
	%	%					
0	n.d.	100,0	100,0	100	100	100	100
2	n.d.	43,6	72,7	46,9	77,1	78,5	78,0
5	n.d.	25,4	63,7	31,2	42	60,2	46,8
10	n.d.	24,3	58,5	28,8	29,9	38,1	27,2

* Polímero, contenido en monómero residual no determinado

5 Los nuevos compuestos pueden soportar temperaturas de procesamiento claramente mayores brevemente o muestran una homopolimerización inducida térmicamente claramente más lenta.

2. Ejemplos de aplicación:

10 Se combinó poliamida 6 (Ultramid B3K, BASF) con en cada caso el 3% en peso de TAICROS® (Evonik), THC o TAPC en la extrusora.

15 De manera análoga se mezcló poliamida 66 (Ultramid A3K) con en cada caso el 3% en peso de THC o TAPC en la extrusora. La extrusión con TAIC no era posible debido a la presión de vapor demasiado alta y a la polimerización que se produce con PA 66.

20 Para facilitar la dosificación de los reticulantes estos se dosificaron en forma de una mezcla maestra. Las mezclas maestras se produjeron en el caso de los reticulantes líquidos mediante una aplicación directa de los líquidos sobre una poliamida porosa (Accurell MP 700) y en el caso de los reticulantes sólidos mediante la aplicación de una disolución del reticulante sobre Accurell y un secado posterior. La concentración de las mezclas maestras ascendía al 30%, es decir se añadió un 10% de mezcla maestra de PA (PA MB). En comparación se extruyeron muestras de poliamida con Accurell MP 700 sin cargar.

25 Durante la combinación se observó en el caso de PA 6 con TAICROS una clara "formación de niebla" (evaporación de TAICROS fuera de la cadena polimérica) con una molestia por olores correspondiente en la salida de la extrusora. Este no era el caso con los dos reticulantes nuevos THC y TAPC.

2.1 MFI:

30 Tras la extrusión se estudió mediante el MFI (*melt flow index*, índice de fluidez), si había tenido lugar una "polimerización previa" durante la combinación. Mediante la extrusión con Accurell sin carga se reduce un poco el MFI, es decir la viscosidad de la masa fundida aumenta un poco.

35 En el caso de PA 6, TAICROS así como también THC conduce en comparación con ello a una ligera reducción del MFI, lo que permite deducir una reticulación parcial mínima. TAICROS M no influye en el MFI, mientras que TAPC conduce a un aumento claro del MFI, es decir a una reducción de la viscosidad de la masa fundida. Esto se basa presumiblemente en que el compuesto actúa como agente deslizante.

40 En PA 66, todos los reticulantes sometidos a prueba conducen a un ligero aumento del MFI. Al parecer, a la temperatura de determinación mayor de 280°C con respecto a 250°C se hace más notable el efecto del agente deslizante. En cualquier caso, puede partirse de la base de que durante la combinación no ha tenido lugar ninguna reticulación prematura clara.

Tabla 6

PA 6	MFI (250°C/2,16 kg)
	g/10 min
PA 6 material de partida	35,0
PA 6 + PA 6 extr. porosa	31,7
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	27,9
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	32,7
PA 6 + 3% THC (PA MB)	25,3
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	44,8

45

Tabla 7

PA 66	MFI (280°C/2,16 kg)
	g/10 min
PA 66 material de partida	52,8
PA 66 + PA 6 extr. porosa	46,3
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	55,8
PA 66 + 3% THC (PA MB)	56,5
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	89,2

2.2 Grado de reticulación:

5 Las muestras de granulado de todas las mezclas se reticularon por haz electrónico entonces con 120 y 200 kGy. En las muestras de granulado se determinó a continuación el grado de reticulación a través del contenido en gel tal como sigue:

10 En cada caso se pesaron aproximadamente 1,0 g del granulado y se mezclaron con 100 ml de m-cresol, se calentó con agitación hasta la temperatura de ebullición y se trataron mínimo 3 horas a reflujo. Tras este tiempo, la poliamida no reticulada se había disuelto completamente. En las muestras reticuladas se separó por filtración la parte insoluble y se lavó con tolueno. Los restos se secaron entonces en una estufa de vacío a 120°C hasta 7 horas y se pesaron. La parte insoluble corresponde al grado de reticulación.

15

Tabla 8

PA 6	contenido en gel (120 kGy)
	%
PA 6 material de partida	5,85
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	100
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	100
PA 6 + 3% THC (PA MB)	100
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	100

Tabla 9

PA 66	contenido en gel (120 kGy)
	%
PA 66 material de partida	0,67
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	100
PA 66 + 3% THC (PA MB)	100
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	100

20 Dado que todas las mezclas se había reticulado completamente ya a 120 kGy, ya no se determinaron los contenidos en gel de las muestras reticuladas a 200 kGy.

2.3 Densidad de enmarañamiento:

25 Una información adicional sobre la reticulación la proporciona al "densidad de enmarañamiento" calculada a partir del módulo E según la forma

$$E/3 = n \times k \times T \text{ siendo}$$

30 n = densidad de enmarañamiento
 k = constante de Boltzmann = 1,38 x 10²³ J/K
 T = temperatura en K

35 Según esto se obtienen los siguientes valores: véase la tabla. Según este método, la diferencia con respecto a PA sin reticulante no es tan pronunciada, como en el caso del contenido en gel, pero aun así se muestra un claro aumento de la densidad de enmarañamiento por el reticulante. Los valores con tendencia a ser menores con los nuevos reticulantes en comparación con TAICROS son atribuibles presumiblemente a los mayores pesos moleculares, es decir un menor número de moles al 3% de adición, siendo TAPC con tendencia a ser más eficiente que THC.

Tabla 10

Denominación	PA 6 extruido	PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 6 + 3% THC (PA MB)	PA 6 + 3% TAPC (PA MB)
Irradiación	sin haz electrónico	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Densidad enmarañamiento	1,98	1,81	1,85	1,78	1,94
Irradiación	120 kGy	120	120	120	120
Densidad enmarañamiento	2,06	2,20	2,15	2,07	2,12
Irradiación	200 kGy	200	200	200	200
Densidad enmarañamiento	2,10	2,22	2,20	2,15	2,20

Tabla 11

Denominación	PA 66 extruido	PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 66 + 3% THC (PA MB)	PA 66 + 3% TAPC (PA MB)
Irradiación	sin haz electrónico	ninguna	ninguna	ninguna
Densidad de enmarañamiento	2,08	2,14	2,02	2,12
Irradiación	120 kGy	120	120	120
Densidad de enmarañamiento	2,18	2,33	2,26	2,28
Irradiación	200 kGy	200	200	200
Densidad de enmarañamiento	2,19	2,37	2,32	2,35

2.4 Contenido en reticulante residual:

- 5 En los granulados reticulados se determinó además el contenido en reticulante residual mediante extracción total con metanol. Se mostró que ya a 120 kGy todos los reticulantes habían reaccionado >99%.

Tabla 12

PA 6	Contenido en reticulante residual tras irradiación con 120 kGy	Contenido en reticulante residual tras irradiación con 200 kGy
	%	%
PA 6 material de partida	0,00	0,00
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	0,00	0,00
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	0,05	0,00
PA 6 + 3% THC (PA MB)	0,67	0,43
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	0,02	0,00

10

Tabla 13

PA 66	Contenido en reticulante residual tras irradiación con 120 kGy	Contenido en reticulante residual tras irradiación con 200 kGy
	%	%
PA 66 material de partida	0,00	0,00
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	0,30	0,00
PA 66 + 3% THC (PA MB)	0,16	0,13
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	0,00	0,00

2.5 Resistencia a la deformación en caliente breve (prueba de soldador):

- 15 Además se realizó en los granulados una "prueba de soldador". A este respecto se presiona una espiga de metal con una alta temperatura a presión definida durante algunos segundos sobre la probeta y se midió la profundidad de penetración. Esta prueba simular una alta carga térmica breve para la que los materiales descritos en este caso son especialmente adecuados.

Tabla 14

PA 6	Dosis de irradiación/kGy		
	0	120	200
tras la extrusión	0	120	200
PA 6 material de partida	2,07	n.d.	n.d.
PA 6 + PA 6 extr. porosa	2,37	2,37	2,26
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	2,05	0,18	0,16
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	2,17	0,29	0,30
PA 6 + 3% THC (PA MB)	2,13	0,83	0,48
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	2,24	2,01	1,39

20

Tabla 15

PA 66	Dosis de irradiación/kGy		
	0	120	200
PA 66 material de partida	1,57	n.d.	n.d.
PA 66 + PA 6 extr. porosa	1,72	1,61	1,63
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	1,79	0,23	0,21
PA 66 + 3% THC (PA MB)	1,77	0,49	0,30
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	1,76	1,16	1,27

Los resultados confirman que mediante la adición de los reticulantes se aumenta considerablemente la reticulación de la poliamida y de ese modo se consigue una alta estabilidad termomecánica/resistencia a la deformación en caliente en el caso de una carga breve. Las diferencias entre los reticulantes resultan en su mayor parte de los diferentes pesos moleculares, pareciendo tener una tendencia a ser TAPC con respecto a esta propiedad algo peor que THC.

Para garantizar que también las demás propiedades mecánicas de los materiales cumplen con los requisitos, se produjeron a partir de las combinaciones probetas, en las mismas condiciones que anteriormente con reticulación por haz electrónico y se determinaron las propiedades mecánicas en el ensayo de tracción así como la resistencia a la deformación en caliente (HDT).

2.6 Resistencia a la deformación en caliente a largo plazo (HDT):

Como TAICROS o TAICROS M, los nuevos reticulantes mejoran la resistencia a la deformación en caliente (HDT=*heat distortion temperature*) de la poliamida. Los valores con tendencia a ser menores con los nuevos reticulantes son atribuibles presumiblemente, tal como ya se mencionó anteriormente, a un menor número de puntos de reticulación debido al mayor peso molecular, es decir un menor número de moles al 3% de adición.

Tabla 16

PA 6	HDT	Dosis de irradiación/kGy		
	Método	0	120	200
PA 6 sin reticulante	A	51	54	55
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	A	49	63	69
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	A	50	64	64
PA 6 + 3% THC (PA MB)	A	49	60	60
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	A	50	61	60
	Método			
PA 6 material de partida	B	183	180	180
PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	B	n.d.	179	183
PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	B	183	187	184
PA 6 + 3% THC (PA MB)	B	159	183	187
PA 6 + 3% TAPC (PA MB)	B	169	180	183

Tabla 17

PA 66	HDT	Dosis de irradiación/kGy		
	Método	0	120	200
PA 66 material de partida	A	60	67	66
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	A	61	77	77
PA 66 + 3% THC (PA MB)	A	58	82	76
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	A	56	69	74
	Método			
PA 66 material de partida	B	207	210	213
PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	B	220	223	225
PA 66 + 3% THC (PA MB)	B	208	223	222
PA 66 + 3% TAPC (PA MB)	B	216	216	216

2.7 Propiedades mecánicas:

En el caso de las propiedades mecánicas, TAPC muestras un comportamiento más frágil que THC.

Ensayos de tracción según la norma ISO 527 de barras reforzadas de PA 6 y 6.6

Denominación	PA 6 extruido	PA 6 + 3% TAICROS (PA MB)	PA 6 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 6 + 3% THC (PA MB)	PA 6 + 3% TAPC (PA MB)
Irradiación	sin haz electrónico	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2201	2242	2157	2358
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	58,9	59,9	57,2	56,2
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	75	61	83	32
Irradiación	120 kGy	120	120	120	120
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2496	2666	2510	2568
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	64,8	71,3	67,1	69,7
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	56	47	92	35
Irradiación	200 kGy	200	200	200	200
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2542	2698	2666	2674
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	65,6	73,1	72,5	70,9
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	61	40	36	38

Tabla 1

Denominación	PA 66 extruido	PA 66 + 3% TAICROS M (PA MB)	PA 66 + 3% THC (PA MB)	PA 66 + 3% TAPC (PA MB)
Irradiación	Ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2598	2450	2572
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	70,1	68,5	70,0
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	69	43	48
Irradiación	120	120	120	120
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2640	2743	2760
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	70,7	76,4	75,2
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	54	40	35
Irradiación	200	200	200	200
Módulo de elasticidad E_t	MPa	2662	2818	2847
Resistencia a la tracción Q_M	MPa	71,1	77,0	76,3
Alargamiento de rotura ϵ_B	%	43	45	39

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de un polímero orgánico reticulado mediante la reacción de un polímero con un agente de reticulación, caracterizado porque el agente de reticulación es isocianurato de trihexenilo.
- 5
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímeros se utilizan polímeros termoplásticos, seleccionados del grupo que contiene polímeros de polivinilo, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(éteres de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poliacetales, polifenilensulfonas, fluoropolímeros o sus mezclas, siempre que se conozca que son compatibles entre sí.
- 10
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la cantidad de isocianurato de trihexenilo asciende a desde el 0,01 hasta el 10% en peso, con respecto al polímero reticulado.
- 15
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se realiza la reticulación en función del polímero que debe reticularse o bien con la adición de un peróxido adecuado a una temperatura de desde 160 hasta 190°C o bien mediante reticulación por haz electrónico a temperatura ambiente.
- 20
- 5.- Composición reticulado, que contiene un polímero seleccionado del grupo de polímeros de polivinilo, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(éteres de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poliacetales, polifenilensulfonas, fluoropolímeros o sus mezclas, siempre que se conozca que son compatibles entre sí e isocianurato de trihexenilo.