

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 713**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>C08L 51/06</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 3/16</b>  | (2006.01) |
| <b>C08K 3/22</b>  | (2006.01) |
| <b>C08L 77/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 77/02</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 77/06</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 7/14</b>  | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2008 PCT/EP2008/066528**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2009 WO09071507**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2008 E 08856402 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2217659**

54 Título: **Composición de poliamida estabilizada frente al calor y a la luz**

30 Prioridad:

**04.12.2007 FR 0708445**

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

**14.05.2019**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
40 rue de la Haie-Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**PEDUTO, NICOLANGELO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 712 713 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

Composición de poliamida estabilizada frente al calor y a la luz

5 La invención se refiere a una composición de poliamida estabilizada frente al calor y a la luz, que comprende un sistema de estabilización que comprende óxido de cobre y KBr, que presenta un excelente mantenimiento de las propiedades mecánicas después de una exposición al calor o a la luz. La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de estas composiciones y especialmente la utilización de estas composiciones para la realización de artículos en el campo de la automóvil.

10 La poliamida es un polímero sintético ampliamente utilizado para la fabricación de diversos artículos, tales como piezas moldeadas y/o inyectadas. La poliamida puede sufrir unas degradaciones cuando se somete a unos elementos o condiciones externas tales como las radiaciones UV, el calor y/o las inclemencias del tiempo. Unas degradaciones pueden también ser inducidas por el calor utilizado durante su fabricación y/o su moldeado. Esta inestabilidad se traduce en degradaciones, pérdidas de propiedades mecánicas, y cambios de color. Estos problemas pueden volverse críticos para un cierto número de aplicaciones, tales como especialmente piezas en el campo del automóvil que están sometidas, en particular, a calores importantes.

15 Para mejorar la estabilidad frente al calor y/o a la luz de las poliamidas, se conoce asociarlas unos agentes estabilizantes particulares. Numerosos aditivos se comercializan para ello. Se conoce por ejemplo la utilización del yoduro de cobre, especialmente en asociación con yoduro de potasio que se utiliza, en la mayoría de los casos, y que proporciona buenas propiedades de estabilización. Se conoce también la utilización de aditivos más complejos tales como los compuestos anti-oxidantes fenólicos saturados, unos estabilizantes que presentan al menos una unidad amina saturada de tipo HALS o unos estabilizantes fosforados.

20 El documento EP 0 585 056 describe una composición que comprende una resina poliamida (A), una resina polifeniléneter modificada (B), una carga fibrosa mineral (C), una carga mineral pulverulenta (D), una resina epoxi (E), y un compuesto de cobre (F-1) y/o una resina fenólica pulverulenta (F-2).

25 El documento DE 100 11 452 describe un material de moldeado poliamida que resiste a la hidrólisis para una utilización con unas técnicas de inyección de gas.

30 Sin embargo, existe la necesidad de obtener composiciones de poliamidas todavía más eficaces a nivel de la estabilización frente al calor y a la luz, y a menor coste.

35 La solicitante ha elaborad una nueva composición de poliamida que permite obtener un excelente mantenimiento de las propiedades mecánicas después de una larga exposición al calor y a la luz. Estas composiciones presentan también la ventaja de mantener su color inicial, incluso después de una larga exposición al calor y a la luz.

40 La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos una matriz poliamida, un óxido de cobre y KBr, tal como se define en la reivindicación 1.

El óxido de cobre es el  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso). El óxido de cobre puede presentarse en forma de polvo.

45 La composición puede también comprender otros agentes estabilizantes al calor y/o a la luz tales como KI, los compuestos fenólicos saturados, unos estabilizantes que presentan al menos una unidad amina saturada de tipo HALS, o unos estabilizantes fosforados orgánicos o inorgánicos, tal como el hipofosfito de sodio o de manganeso.

50 La composición de poliamida comprende  $\text{Cu}_2\text{O}$  y KBr, del 0,009% al 1,2% en peso de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del 0,1% al 1,2% en peso de KBr, con respecto al peso de la poliamida en la composición.

55 La poliamida de la invención se selecciona en particular del grupo que comprende las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un diácido carboxílico alifático con una diamina alifática o cíclica como PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 o entre al menos un diácido carboxílico aromático y una diamina alifática o aromática como las politereftalamidas, poliisofalamidas, poliaramidas, o sus mezclas y (co)poliamidas. La poliamida de la invención se puede seleccionar también de las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un aminoácido o una lactama sobre sí mismo, pudiendo el aminoácido generarse por la abertura hidrolítica de un anillo lactama tales como, por ejemplo, PA 6, PA 7, PA 11, PA 12, o sus mezclas y (co)poliamidas. Como tipo de copoliamida, se puede citar en particular la poliamida 6/66.

60 Se prefieren particularmente las poliamidas de tipo 6 y las poliamidas de tipo 66. Se entiende por poliamida de tipo 6 una poliamida que comprende al menos un 90% en peso de restos de monómeros caprolactama o aminocaproico. Se entiende por poliamida de tipo 66 una poliamida que comprende al menos un 90% en peso de restos de monómeros ácido adípico y hexametildiamina.

65

Las poliamidas pueden presentar una viscosidad aparente en fase fundida comprendida entre 30 y 1200 Pa.s, medida según la norma ISO 11443 a un porcentaje de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , especialmente para las poliamidas de tipo 6; o una viscosidad aparente en fase fundida comprendida entre 30 y 700 Pa.s, medida según la norma ISO 11443 a un porcentaje de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$ , especialmente para las poliamidas de tipo 66.

Se pueden utilizar en particular unas poliamidas de pesos moleculares variables por adición antes o durante la polimerización de los monómeros de poliamida, o también en el curso de la extrusión en fundido, de monómeros que modifican la longitud de las cadenas, tales como en particular unos compuestos difuncionales y/o monofuncionales presentes de las funciones aminas o ácidos carboxílicos capaces de reaccionar con los monómeros de la poliamida o la poliamida.

Por ácido carboxílico, se entienden los ácidos carboxílicos y sus derivados, tales como los anhídridos de ácido, los cloruros de ácido y los ésteres, por ejemplo. Por amina, se entienden las aminas y sus derivados capaces de formar un enlace amida.

Se pueden utilizar al principio, durante o al final de la polimerización, cualquier tipo de ácidos mono- o dicarboxílicos, alifáticos o aromáticos, o cualquier tipo de aminas mono- o di-aminas, alifáticas o aromáticas.

Se puede utilizar muy particularmente una poliamida de tipo 66, es decir una poliamida obtenida al menos a partir de ácido adipico y de hexametildiamina o de sus sales tales como el adipato de hexametildiamina, que pueden eventualmente comprender otros monómeros de poliamida. Se puede utilizar especialmente como poliamida una poliamida de tipo 66 obtenida por adición en polimerización de un exceso de hexametildiamina y de ácido acético o una poliamida de tipo 66 obtenida por adición en polimerización de ácido acético.

Unas poliamidas según la invención pueden también obtenerse por mezclas, en particular en fundido. Se puede mezclar, por ejemplo, una poliamida con otra poliamida, o una poliamida con un oligómero de poliamida, o también una poliamida con unos monómeros que modifican la longitud de las cadenas, tal como en particular unas diaminas, diácidos carboxílicos, monoaminas y/o monoácidos carboxílicos. Se puede añadir especialmente a la poliamida el ácido isoftálico o el ácido benzoico, por ejemplo en cantidades de aproximadamente del 0,2 al 1% en peso.

La composición de la invención puede también comprender las copoliamidas derivadas especialmente de las poliamidas anteriores, o las mezclas de estas poliamidas o (co)poliamidas.

Se pueden utilizar también unas poliamidas ramificadas de alta fluidez, especialmente obtenidas por mezcla en polimerización, en presencia de los monómeros de poliamida, de al menos un compuesto multifuncional que comprende al menos 3 funciones reactivas idénticas de tipo función amina o función ácido carboxílico.

Se puede utilizar también como poliamida de alta fluidez una poliamida estrella que comprende unas cadenas macromoleculares en estrellas y, llegado el caso, unas cadenas macromoleculares lineales. Los polímeros que comprenden tales cadenas macromoleculares en estrellas se describen, por ejemplo, en los documentos WO97/24388 y WO99/64496.

Estas poliamidas estrellas se obtienen, especialmente, por mezcla durante polimerización, en presencia de los monómeros de poliamida, un aminoácido o una lactama tal como la caprolactama, de al menos un compuesto multifuncional que comprende al menos 3 funciones reactivas idénticas de tipo función amina o función ácido carboxílico. Por ácido carboxílico, se entienden los ácidos carboxílicos y sus derivados, tales como los anhídridos de ácido, los cloruros de ácido y los ésteres, por ejemplo. Por amina, se entienden las aminas y sus derivados capaces de formar un enlace amida.

Preferentemente, los compuestos multifuncionales se seleccionan del grupo que comprende: la 2,2,6,6-tetrakis-( $\beta$ -carboxietil)-ciclohexanona, el ácido trimésico, la 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina (TACT) y la 4-aminoetil-1,8-octanodiamina, la bis-hexametilentriamina, el diaminopropano - N,N,N',N' ácido tetraacético, el ácido 3,5,3',5'-bifeniltetracarboxílico, los ácidos derivados de la ftalocianina y de la naftalocianina, el ácido 3,5,3',5'-bifeniltetracarboxílico, el ácido 1,3,5,7-naftalenotetracarboxílico, el ácido 2,4,6-piridinetricarboxílico, el ácido 3,5,3',5'-bipiridiltetracarboxílico, el ácido 3,5,3',5'-benzofenonatetracarboxílico, el ácido 1,3,6,8-acridintetracarboxílico, el ácido trimésico, el ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, dietilentriamina, las trialquilentetraminas y tetraalquilenpentaminas, siendo el alquileo preferentemente el etileno, la melamina, y las polialquilenaminas, tales como, por ejemplo, las Jeffamines T® de la compañía Huntsman, especialmente la Jeffamine T403® (polioxipropilentriamina).

La composición según la invención puede comprender entre el 20 y el 80% en peso, preferiblemente entre el 20 y el 60% en peso, y más preferiblemente entre el 35 y el 55% en peso de poliamida, con respecto al peso total de la composición.

La polimerización de la poliamida de la invención se realiza especialmente según las condiciones de realización clásicas de polimerización de las poliamidas, de manera continua o discontinua.

Tal procedimiento de polimerización puede comprender brevemente:

- 5
- un calentamiento bajo agitación y bajo presión de la mezcla de los monómeros de la poliamida, y eventualmente unos compuestos multifuncionales; difuncionales y/o monofuncionales,
  - un mantenimiento de la mezcla bajo presión y temperatura durante un tiempo determinado, con eliminación de vapor de agua mediante un dispositivo apropiado, después descompresión y mantenimiento durante un tiempo determinado a una temperatura superior al punto de fusión de la mezcla, especialmente bajo presión autógena de vapor de agua, bajo nitrógeno o bajo vacío, para así seguir la polimerización por eliminación del agua formada.

10

En la salida de polimerización, el polímero puede enfriarse ventajosamente con agua, y extruirse en forma de barras. Estas barras se cortan para producir unos granulados.

15

La composición según la invención puede comprender entre el 20 y el 80% en peso, preferiblemente entre el 20 y el 60% en peso, y más preferiblemente entre el 35 y el 55% en peso de poliamida, con respecto al peso total de la composición.

20

El óxido de cobre puede añadirse de diversas maneras para realizar la composición según la invención. Se puede añadir especialmente al principio, durante o al final de la polimerización de la poliamida, especialmente para las poliamidas de tipo 66. Puede también ser añadido en mezcla con la poliamida.

25

La composición puede también comprender unas cargas clásicamente utilizadas para la realización de composiciones de poliamidas. Se pueden citar en particular las cargas fibrosas de refuerzo, tales como unas fibras de vidrio, unas fibras de carbono o unas fibras orgánicas, las cargas no fibrosas, tales como unas cargas particulares, laminares y/o las nanocargas exfoliables o no exfoliables como la alúmina, el negro de carbono, las arcillas, el fosfato de circonio, el caolín, el carbonato de calcio, el cobre, las diatomeas, el grafito, la mica, la sílice, el dióxido de titanio, las zeolitas, el talco, la wollastonita, las cargas poliméricas tales como, por ejemplo, unas partículas de dimetacrilatos, las perlas de vidrio o de polvo de vidrio.

30

Se prefieren utilizar en particular las fibras de refuerzo, tales como las fibras de vidrio. De manera preferida, la fibra más utilizada es la fibra de vidrio, de tipo denominado cortado (chopped), que tiene un diámetro comprendido entre 7 y 14  $\mu\text{m}$  y una longitud inferior a 5 mm. Estas cargas pueden presentar un ensimaje superficial que asegura la adherencia mecánica entre las fibras y la matriz de poliamida.

35

La composición según la invención puede comprender o no unos agentes modificadores del choque, en particular aquellos que presentan una base elastomérica que comprende unos grupos funcionales reactivos con la poliamida.

40

La composición puede comprender, además de la poliamida modificada de la invención, uno u otros varios polímeros, preferentemente poliamidas o copoliamidas.

45

La composición según la invención puede además comprender unos aditivos habitualmente utilizados para la fabricación de composiciones de poliamidas. Así, se pueden citar los lubricantes, los agentes ignífugos, los plastificantes, los agentes nucleantes, los catalizadores, los estabilizantes de luz y/o térmicos, los antioxidantes, los antiestáticos, los colorantes, los matificantes, los aditivos de ayuda al moldeo u otros aditivos convencionales.

50

Estas cargas y aditivos pueden añadirse a la poliamida modificada mediante unos medios habituales adecuados para cada carga o aditivo, tal como, por ejemplo, durante la polimerización o durante la mezcla en estado fundido.

55

Las composiciones de poliamidas se obtienen generalmente por mezcla de los diferentes compuestos que entran en la composición, especialmente la poliamida, el óxido de cobre y el KBr, en frío o en fundido. Se procede a más o menos alta temperatura, a más o menos alta fuerza de cizallamiento según la naturaleza de los diferentes compuestos. Los compuestos pueden introducirse simultánea o sucesivamente. Se utiliza generalmente un dispositivo de extrusión en el que la materia se calienta, después se funde y se somete a una fuerza de cizallamiento, y se transporta. Tales dispositivos son perfectamente conocidos por el experto en la materia.

60

Según un primer modo de realización, se mezclan todos los compuestos en fase fundida durante una única operación, por ejemplo durante una operación de extrusión. Se puede proceder por ejemplo a una mezcla de granulados de los materiales poliméricos, introducirlos en el dispositivo de extrusión a fin de fundirlos y someterlos a un cizallamiento más o menos importante.

65

Se puede, según unos modos de realización particulares, efectuar unas premezclas, en fundido o no, de ciertos compuestos antes de la preparación de la composición final.

5 La composición según la invención, cuando se prepara con la ayuda de un dispositivo de extrusión, se envasa preferentemente en forma de granulados. Los granulados están destinados a moldearse con la ayuda de procedimientos que implican una fusión para la obtención de artículos. Los artículos están así constituidos por la composición. Según un modo de realización habitual, se extruye la poliamida modificada en forma de barras, por ejemplo en un dispositivo de extrusión de doble tornillo, que se cortan después en granulados. Las piezas moldeadas se realizan después por fusión de los granulados producidos anteriormente y alimentación de la composición en estado fundido en dispositivos de moldeo, especialmente de moldeo por inyección.

10 La composición según la invención se puede utilizar para cualquier procedimiento de moldeo de las materias plásticas, tales como, por ejemplo, el procedimiento de moldeo, especialmente el moldeo por inyección, la extrusión, la extrusión por soplado, o también el rotomoldeo.

15 La presente invención se refiere también a unos artículos obtenidos por moldeo de la composición según la invención, por ejemplo por extrusión, moldeo o moldeo por inyección. Se pueden citar como artículo, los utilizados en el campo del automóvil, como depósitos, partes de circuitos de aire tales como unos distribuidores de aire, conductos de aire, conductos de salida de turbo, y unas partes de circuitos de enfriamiento tales como refrigeradores de aire, latas de agua y carcasas.

20 La presente invención tiene también por objeto una mezcla que comprende al menos un óxido de cobre y KBr. Esta mezcla puede, por ejemplo, comprender solamente estos dos compuestos, especialmente en forma de polvo. Esta mezcla puede también comprender poliamida y al menos óxido de cobre y KBr, especialmente para constituir una mezcla maestra.

25 Unos términos específicos se utilizan en la descripción a fin de facilitar la comprensión del principio de la invención. Sin embargo, debe entenderse que ninguna limitación del alcance de la invención está considerada por la utilización de estos términos específicos. El término y/o incluye los significados y, o, así como todas las otras combinaciones posibles de los elementos relacionados con este término.

30 Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos siguientes, dados únicamente a título indicativo.

#### Parte experimental

35 Los compuestos utilizados son los siguientes:

- Poliamida 66: PA 66 de viscosidad media 140 en ácido fórmico de la compañía RHODIA
- Cu<sub>2</sub>O: de la compañía FLUKA
- 40 - KBr: de la compañía FLUKA
- CuI: de la compañía FLUKA
- 45 - KI: de la compañía FLUKA
- Fibras de vidrio: 99B de la compañía VETROTEX
- Elastómero: Exxelor VA 1803 de la compañía EXXON
- 50 - Otros aditivos: lubricante, pigmento, etc.

55 Se fabrican las composiciones por mezcla en fundido utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotativa WERNER&PLEIFEDER ZSK 40 según las siguientes condiciones: Velocidad de tornillo: 250 rpm, Caudal: 40 Kg/h, Perfil de temperaturas: de 250 a 280°C, desgasificación: 0,9 bar. Se mezcla la poliamida, un 50% en peso de fibras de vidrio, un 5% de elastómeros, un 0,2% de aditivos, y una cierta proporción de agentes estabilizantes tal como se mencionan en la tabla siguiente. Los agentes estabilizantes se añaden al principio de extrusora.

60 Los granulados obtenidos son entonces moldeados con una PRESSE: DEMAG ERGOTEC VIVA 50-270 según las condiciones siguientes: Perfil de temperaturas: 280-300°C, Temperatura de molde: 90-100°C, Velocidad del tornillo: 120 rpm, Velocidad de inyección: 80 cm<sup>3</sup>/s, Contra-presión: 10 bares.

Los resultados de las propiedades de mantenimiento de las propiedades mecánicas antes y después de un ensayo de envejecimiento se mencionan en la tabla siguiente:

65

# ES 2 712 713 T3

Tabla 1

| <b>Composiciones</b>                   | <b>Resistencia al impacto antes del envejecimiento</b> | <b>Resistencia al impacto después el envejecimiento</b> |
|--|--|---|
| C1/ sin agente estabilizante           | 65   | 10  |
| C2/ 0,08% CuI + 0,45 % KI              | 65   | 22  |
| 3/ 0,06 % Cu <sub>2</sub> O            | 67   | 18  |
| 4/ 0,06% Cu <sub>2</sub> O + 0,45% KBr | 69   | 27  |

5

Los porcentajes se expresan en peso con respecto al peso de la poliamida de la composición.

La resistencia al impacto (Charpy no cortado) se mide según la norma ISO179-1/1Fu. El envejecimiento se efectúa bajo aire ambiente a 200°C durante 31 días y después 7 días a 220°C.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición que comprende al menos una matriz poliamida, un óxido de cobre y KBr, caracterizada por que el óxido de cobre es el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y por que comprende del 0,009% al 1,2% en peso de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del 0,1 al 1,2% en peso de KBr, con respecto al peso total de la poliamida.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende otros agentes estabilizantes al calor y/o a la luz tales como KI, los compuestos fenólicos saturados, unos estabilizantes que presentan al menos una unidad amina saturada de tipo HALS, o unos estabilizantes fosforados orgánicos o inorgánicos, tal como el hipofosfito de sodio o de manganeso.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la poliamida es una poliamida de tipo 6 o una poliamida de tipo 66.
- 20 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la poliamida presenta una viscosidad aparente en fase fundida comprendida entre 30 y 1200 Pa.s, medida según la norma ISO 11443 a un porcentaje de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , para las poliamidas de tipo 6; o una viscosidad aparente en fase fundida comprendida entre 30 y 700 Pa.s, medida según la norma ISO 11443 a un porcentaje de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $280^\circ\text{C}$ , para las poliamidas de tipo 66.
- 25 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que comprende entre el 20 y el 80% en peso, preferiblemente entre el 20 y el 60% en peso, y más preferiblemente entre el 35 y el 55% en peso de poliamida, con respecto al peso total de la composición.
- 30 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que comprende unas cargas de refuerzo fibrosas o no fibrosas.
- 35 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que comprende unas fibras de vidrio.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que comprende unos agentes modificadores del choque.
9. Procedimiento de fabricación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se mezclan los diferentes compuestos que entran en la composición, especialmente la poliamida, el óxido de cobre y el KBr, en frío o en fundido.
10. Artículo obtenido mediante el moldeado de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.