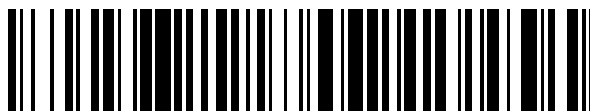


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 803**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/EP2014/067126**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028292**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14750221 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3039077**

54 Título: **Masas de moldeo de poliamida y cuerpos moldeados producidos a partir de éstas**

30 Prioridad:

29.08.2013 DE 102013217241

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

04.02.2020

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)
Via Innovativa 1
7013 Domat/Ems, CH**

72 Inventor/es:

**THOMAS, OLIVER;
LAMBERTS, NIKOLAI;
HOFFMANN, BOTHO y
BAYER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 739 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo de poliamida y cuerpos moldeados producidos a partir de éstas

La presente invención se refiere a masas de moldeo de poliamida con una estabilidad al envejecimiento térmico mejorada y a cuerpos moldeados producidos a partir de las mismas.

- 5 Las poliamidas termoplásticas se emplean frecuentemente en forma de masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio como materiales de construcción para componentes que están expuestos a temperaturas elevadas durante su vida útil, produciéndose daños termooxidativos. Mediante adición de estabilizadores térmicos conocidos se puede retardar la aparición del daño termooxidativo, pero no se puede impedir de manera duradera lo que se manifiesta, por ejemplo, en un descenso de los valores característicos mecánicos. La mejora de la estabilidad al termoenvjecimiento de poliamidas es además deseable, ya que de este modo se pueden alcanzar vidas útiles para componentes cargados térmicamente, o bien se puede reducir su riesgo de avería. Alternativamente, también el empleo de componentes a temperaturas elevadas puede posibilitar una estabilidad al envejecimiento térmico mejorada.

La estabilidad al envejecimiento térmico es aún insuficiente en las masas de moldeo de poliamida conocidas, en especial durante intervalos de tiempo de carga térmicos más largos, y a temperaturas por encima de 200°C.

- 15 Por el estado de la técnica son conocidas diversas cargas para la mejora de la estabilidad al envejecimiento térmico.

De este modo, el documento EP 2 535 365 A1 describe una masa de moldeo de poliamida a base de poliamidas parcialmente cristalinas, parcialmente aromáticas, en la que están presentes como estabilizador térmico compuestos de cobre, estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias o fenoles con impedimento estérico, o fosfitos, o bien fosfonitos.

- 20 Por el documento GB 904,972 son conocidas poliamidas que están estabilizadas contra las influencias de luz y calor. En este caso se describen como estabilizadores combinaciones de ácido hipofosforoso y/o hipofosfatos en combinación con sales de cerio o titanio.

Por el documento EP 1 832 624 A1 es conocido el empleo de capturadores de radicales para la estabilización de polímeros orgánicos contra degradación inducida por vía fotoquímica, térmica, física o química, empleándose óxido de cerio como capturador de radicales en este caso.

- 25 Partiendo de ello, era tarea de la presente invención poner a disposición masas de moldeo de poliamida, a partir de las cuales se pueden producir los componentes para el sector del automóvil, eléctrico y electrónico, que se distinguen por una estabilidad al envejecimiento térmico a temperaturas de al menos 180°C mejorada frente a las masas de moldeo de poliamida conocidas por el estado de la técnica. Los componentes deben presentar una resistencia, o bien rigidez suficiente a temperaturas más elevadas, en especial por encima de 100°C. Además, una tarea parcial de la presente invención consiste en poner a disposición masas de moldeo de poliamida que se pueden identificar perfectamente sin gran gasto analítico.

- 30 Esta tarea se soluciona mediante la masa de moldeo de poliamida con las características de la reivindicación 1 y el cuerpo moldeado con las características de la reivindicación 13. Las demás reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

Según la invención se pone a disposición una masa de moldeo de poliamida con la siguiente composición:

- (A) 25 a 84,99 % en peso de al menos una poliamida que contiene caprolactama (A1) con un contenido en caprolactama de al menos 50 % en peso y al menos otra poliamida (A2), ascendiendo la proporción en componente (A) de la poliamida que contiene caprolactama (A1), desde una, a 10 hasta 40 % en peso, y ascendiendo la proporción en componente (A) de la otra poliamida (A2), al menos una, a 60 hasta 90 % en peso, complementándose los componentes (A1) y (A2) para dar 100 % en peso.

(B) 15 a 70 % en peso de al menos un agente de carga y refuerzo,

(C) 0,01 a 5,0 % en peso de al menos un capturador de radicales inorgánicos, que es un compuesto lantanoide, seleccionado a partir del grupo constituido por

- 45 - fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, halogenuros de óxido, sulfatos, nitratos, fosfatos, cromatos, percloratos, oxalatos, los monocalcogenuros de azufre, selenio y telurio, carbonatos, hidróxidos, óxidos, trifluorometanosulfonatos, acetilacetatos, alcoholatos, 2-etilhexanoatos de los lantanoides lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, así como
- 50 - hidratos de las citadas sales, así como
- mezclas de los citados compuestos,

(D) 0,01 a 5,0 % en peso de al menos un estabilizador térmico que se diferencia del compuesto lantanoide en (C), seleccionado a partir del grupo constituido por

- 5 a) compuestos de cobre mono- o divalente, por ejemplo sales de cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos, o fenoles mono- o divalentes, los óxidos de cobre mono- o divalente, o compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de hidrácidos de cianuro, o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos, de modo especialmente preferente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II),

b) estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias,

- 10 c) estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico,

d) fosfitos y fosfonitos, así como

e) mezclas de los mismos,

(E) 0 a 20,0 % en peso de al menos un aditivo,

complementándose los componentes (A) a (E) para dar 100 % en peso.

- 15 Las masas de moldeo según la invención se distinguen sorprendentemente por una muy buena estabilidad al envejecimiento térmico durante intervalos de tiempo largos.

- 20 La resistencia a la rotura después de 2000 horas asciende especialmente a más de 90 % (determinada como cociente de los valores de resistencia a la rotura según la norma ISO 527 en el momento 0 (correspondientemente a 100 %), y una vez concluido el almacenaje a 230°C). Después de 3000 horas, la resistencia a la rotura asciende preferiblemente al menos a 50 %, de modo especialmente preferente al menos a 85 %.

El alargamiento de rotura después de 2000 horas asciende a 73 % (referido al valor inicial), o bien después de 3000 horas asciende preferiblemente al menos 50 %, y de modo especialmente preferente al menos 65 % (referido al valor de partida).

- 25 La proporción de componente (A) asciende preferiblemente a 37 hasta 84,9 % en peso, de modo especialmente preferente 48 a 69,8 % en peso.

Respecto a 100 % en peso para la suma de proporciones de poliamida que contiene caprolactama (A1) y de poliamida (A2), la proporción de poliamida que contiene caprolactama (A1) asciende a 10 hasta 40 % en peso, preferiblemente 14 a 30 % en peso, de modo especialmente preferente 20 a 30 % en peso, y la proporción de poliamida (A2) asciende a 60 hasta 90 % en peso, preferiblemente 70 a 86 % en peso, de modo especialmente preferente 70 a 80 % en peso.

- 30 Según la invención, se debe entender por una poliamida que contiene caprolactama (A1) una poliamida que se puede producir mediante polimerización de caprolactama, o bien copolimerización/-policondensación de caprolactama con otros monómeros. Por consiguiente, el polímero que contiene caprolactama contiene al menos 50 % en peso de unidades recurrentes, que se derivan de caprolactama.

- 35 Es preferente que en el caso de la poliamida (A2) se trate de una poliamida parcialmente aromática seleccionada a partir del grupo constituido por PA 4T/41, PA 4T/61, PA 5T/51, PA 6T/61, PA 6T/6I/6, PA 6T/6, PA 6T/6I/66, PA 6T/MPDMT (MPDMT = MPMDT = poliamida a base de una mezcla de hexametilendiamina y 2-metilpentametilendiamina como componente de diamina y ácido tereftálico como componente diácido), PA 6T/66, PA 6T/610, PA 10T/612, PA 10T/106, PA 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA 10T/12, PA 10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como mezclas de los mismos, o de una poliamida alifática seleccionada a partir del grupo constituido por PA 66, PA 46, o mezclas de las mismas. En tanto la poliamida (A2) contenga caprolactama, la proporción de caprolactama se sitúa preferiblemente por debajo de 50 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de 40 % en peso, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 5 a 30 % en peso. En otra forma de realización preferente, el contenido en caprolactama en el componente (A2) asciende a 0 hasta 30 % en peso.

- 45 La proporción de capturador de radicales inorgánico (C), al menos uno, asciende preferiblemente a 0,1 hasta 3,0 % en peso, de modo especialmente preferente 0,2 a 2,0 % en peso.

En el caso del capturador de radicales inorgánico (C) se trata de un compuesto lantanoide seleccionado a partir del grupo constituido por

- 50 - fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, halogenuros de óxido, sulfatos, nitratos, fosfatos, cromatos, percloratos, oxalatos, los monocalcogenuros de azufre, selenio y telurio, carbonatos, hidróxidos, óxidos, trifluorometanosulfonatos, acetilacetatos, alcoholatos, 2-etilhexanoatos de los lantanoides lantano, cerio,

praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, así como

- hidratos de las citadas sales, así como
- mezclas de los citados compuestos.

5 Además es preferente que el catión del captador de radicales inorgánico presente

(C) un índice de oxidación de +III o +IV.

En una forma preferente de realización de la invención, como capturadores de radicales inorgánicos (C) se emplean compuestos de cerio, lantano, o mezclas de los mismos.

10 En una forma especialmente preferente de realización de la invención, como capturadores de radicales inorgánicos (C) se emplean compuestos de lantano.

Los capturadores de radicales inorgánicos (C) se emplean preferiblemente con un componente redox, son componentes redox preferentes halogenuros de metales alcalinos y/o alcalinotérreos.

Además, la masa de moldeo de poliamida según la invención está exenta de sales metálicas y/u óxidos metálicos de un metal de transición del grupo VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico.

15 Como captador de radicales inorgánico (C) se emplea de modo especialmente preferente tetrahidróxido de cerio, trihidróxido de lantano, o mezclas de los mismos.

Como captador de radicales inorgánico (C) se emplea de modo especialmente preferente trihidróxido de lantano.

20 La poliamida (A2) contenida según la invención tiene preferiblemente un punto de fusión en el intervalo de 250 a 340°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 280 a 330°C y/o una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 50 a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 110 a 140°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 115 a 135°C.

25 Otra forma de realización especialmente preferente prevé que al menos otra poliamida (A2) sea parcialmente aromática y presente una viscosidad de disolvente η_{rel} como máximo de 2,6, preferiblemente de 1,45 a 2,3, de modo más preferente de 1,5 a 2,0, de modo especialmente preferente de 1,5 a 1,8, medida en una disolución de 0,5 g de poliamida (A2) en 100 ml de m-cresol a 20°C.

De modo preferente, la poliamida adicional (A2), al menos una, es parcialmente aromática y se produce a partir de

- a) ácidos dicarboxílicos, que contienen al menos 50 % en moles de ácido tereftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,
- 30 b) diaminas, que contienen, respecto a la cantidad total de diaminas, al menos 80 % en moles de diaminas alifáticas con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono, así como
- c) en caso dado lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos.

Otra forma de realización preferente prevé que la poliamida adicional (A2), al menos una, sea parcialmente aromática y esté constituida por

- 35 a) 50 a 100 % en moles de ácido tereftálico y/o ácido naftalindicarboxílico, así como 0 a 50 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 12 átomos de carbono, y/o 0 a 50 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 50 % en moles de ácido isoftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,
- 40 b) 80 a 100 % en moles de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 a 12 átomos de carbono, así como 0 a 20 % en moles de al menos una diamina cicloalifática, como por ejemplo PACM, MACM, IPDA, preferiblemente con 6 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 20 % en moles de al menos una diamina aralifática, MXDA y PXDA, referido a la cantidad total de diaminas, así como
- c) 0 a 20 % en moles de ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas con 6 a 12 átomos de carbono respectivamente.

El contenido en caprolactama de la poliamida que contiene caprolactama (A1) asciende preferiblemente a 60 hasta 100 % en peso, de modo especialmente preferente 70 a 95 % en peso.

45 La poliamida que contiene caprolactama (A1), al menos una, presenta preferiblemente una viscosidad de disolvente η_{rel} en el intervalo de 1,6 a 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,7 a 2,5, en especial en el intervalo de 1,8 a 2,2, medida en una disolución de 1,0 g de poliamida (A1) en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % a 20°C.

La proporción de agente de carga y refuerzo (B), al menos uno, asciende preferiblemente a 15 hasta 60 % en peso, de modo especialmente preferente 30 a 50 % en peso.

El agente de carga y refuerzo (B) empleado según la invención se selecciona preferiblemente a partir del grupo constituido por

- 5 a) fibras de vidrio y/o carbono, preferiblemente con una longitud en el intervalo de 0,2 a 50 mm y/o un diámetro de 5 a 40 µm y/o fibras continuas (rovings),
- b) cargas en forma de partículas, preferiblemente cargas minerales a base de filosilicatos naturales y/o sintéticos, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, volastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, bolas de vidrio macizas o huecas o vidrio molturado, compuestos metálicos magnéticos de manera permanente, o bien magnetizables, y/o aleaciones y/o mezclas de los mismos, así como
- 10 c) mezclas de los mismos.

El estabilizador térmico (D), al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por

- 15 a) compuestos de cobre mono- o divalente, por ejemplo sales de cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos o fenoles mono- o divalentes, los óxidos de cobre mono- o divalente, o compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de hidrácidos de cianuro o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos, de modo especialmente preferente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II),
- 20 b) estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias,
- c) estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico,
- d) fosfitos y fosfonitos, así como
- e) mezclas de los mismos.

La proporción de estabilizador térmico (D), al menos uno, asciende a 0,01 hasta 5,0 % en peso, preferiblemente 0,03 a 3,0 % en peso, y de modo especialmente preferente 0,05 a 1,0 % en peso.

Si los estabilizadores térmicos (D) son metales o compuestos metálicos, éstos se emplean preferiblemente en un bajo grado de oxidación, en estabilizadores de cobre es preferente el grado de oxidación +I.

Una forma de realización preferente prevé que, además del capturador de radicales inorgánico, que es preferiblemente un compuesto que contiene cerio y/o que contiene lantano, y de modo especialmente preferente tetrahidróxido de cerio y/o trihidróxido de lantano, esté contenido un compuesto de cobre mono- o divalente para la estabilización térmica. En este caso se muestran efectos sinérgicos sorprendentemente fuertes, que se pueden atribuir presumiblemente a que la combinación aumenta la reactividad de ambos metales, y de este modo su actividad como estabilizador térmico.

Otra forma de realización preferente prevé que el capturador de radicales inorgánico, preferiblemente un compuesto que contiene cerio y/o que contiene lantano, de modo especialmente preferente tetrahidróxido de cerio y/o trihidróxido de lantano, se combine con un estabilizador a base de aminas aromáticas secundarias. Son ejemplos especialmente preferentes de estabilizadores a base de aminas secundarias aromáticas empleables según la invención aductos de fenilendiamina con acetona (Naugard A), aductos de fenilendiamina con linoleno, Naugard 445, N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, o mezclas de dos o más de los mismos.

Otra forma de realización preferente prevé que el capturador de radicales inorgánico, preferiblemente un compuesto que contiene cerio y/o que contiene lantano, y de modo especialmente preferente tetrahidróxido de cerio y/o trihidróxido de lantano, se combine con un estabilizador a base de fenoles con impedimento estérico. Son ejemplos preferentes de estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico empleables según la invención N,N'-hexameten-bis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-butanoico), propionato de 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil), 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol), propionato de trietilenglicol-3-(3-terc-butil-4-hidroxil-5-metilfenilo), o mezclas de dos o más de estos estabilizadores.

Otra forma de realización preferente prevé que el capturador de radicales inorgánico, preferiblemente un compuesto que contiene cerio y/o que contiene lantano, y de modo especialmente preferente tetrahidróxido de cerio y/o trihidróxido de lantano, se combine con fosfitos y/o fosfonitos como estabilizador térmico. Son fosfitos y fosfonitos preferentes fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de

trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodecilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisodecilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris-(terc-butilfenil))pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo y fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo. En especial son preferentes fosfito de tris[2-terc-butil-4-til(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butil)-fenil-5-metil]fenilo y fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) (Hostanox® PAR24: producto comercial de la firma Clariant, Basilea).

- 10 Además, naturalmente también son empleables combinaciones de capturadores de radicales inorgánicos con varios compuestos del grupo a) a d).

Las masas de moldeo según la invención pueden contener otros aditivos (E), como por ejemplo del grupo de agentes de protección lumínica, estabilizadores UV, filtros UV o agentes de bloqueo UV, agentes deslizantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, antiestáticos, aditivos conductivos, agentes desmoldeantes, agentes ignífugos, aclaradores ópticos, modificadores de tenacidad al impacto, o mezclas de los citados aditivos. Como antiestáticos, en las masas de moldeo según la invención se pueden emplear, por ejemplo, hollín y/o nanotubos de carbono. No obstante, el empleo de hollín también puede servir para la mejora de la coloración negra. Sin embargo, la masa de moldeo puede también estar exenta de pigmentos metálicos. Los aditivos (E) en el sentido de la presente invención son distintos de los capturadores de radicales inorgánicos (C). Se excluyen explícitamente como aditivos (E) compuestos inorgánicos que actúan como capturadores de radicales.

Son preferentes los aditivos (E) en 0,01 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente en 0,1 a 15 % en peso, y en especial preferiblemente en 0,5 a 10 % en peso.

La masa de moldeo de poliamida está preferiblemente exenta de ácido hipofosforoso, hipofosfatos, así como dióxido de cerio. Además, a la masa de moldeo no se añaden preferiblemente sales metálicas y/u óxidos metálicos de un metal de transición del grupo VB, VIB, VIIB o VIIIB del sistema periódico.

Otra ventaja de las masas de moldeo de poliamida según la invención consiste en que su empleo en componentes se puede identificar con métodos analíticos sencillos, como por ejemplo RFA (análisis de fluorescencia por rayos X), ICP (plasma acoplado a ión) o EDX (rayos X de energía dispersiva). Mediante los capturadores de radicales inorgánicos (C), en especial mediante los lantanoides La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y mezclas de los mismos, cuyo límite de identificación se sitúa en < 100 ppm, se puede generar una huella dactilar de la masa de moldeo, que posibilita una identificación concluyente.

Según la invención se ponen a disposición igualmente cuerpos moldeados que se pueden producir a partir de una masa de moldeo de poliamida, como se describió anteriormente. Estos cuerpos moldeados tienen preferiblemente la forma de un componente para el sector automovilístico o eléctrico/electrónico, en especial tapas de culata, cubiertas de motor, carcasas para intercooler, pistones de intercooler, tubos de succión, codos de aspiración, conectores, ruedas dentadas, ruedas de ventilador, cajas de agua refrigerante, carcasas o piezas de carcasa para cambiadores de calor, refrigerador de agente refrigerante, intercooler, termostato, bomba de agua, cuerpo calefactor, piezas de fijación, en forma de un componente eléctrico o electrónico, una placa conductora, una parte de una placa conductora, un componente de carcasa, una lámina, un cable, en especial en forma de un interruptor, un distribuidor, un relé, una resistencia, un condensador, una bobina, una lámpara, un diodo, un LED, un transistor, un conector, un regulador, un acumulador y/o un sensor.

Para la producción de la masa de moldeo de poliamida se mezclan los componentes en máquinas de composición habituales, como por ejemplo extrusoras de uno o dos husillos o amasadoras helicoidales. En este caso, los componentes se transportan a la entrada a través de balanzas de dosificación gravimétricas, o se alimentan en forma de una mezcla anhidra. Los agentes de carga o refuerzo se dosifican preferiblemente a la fusión de polímero a través de alimentadores laterales.

Si se emplean aditivos, éstos se pueden introducir directamente o en forma de una mezcla básica. En el caso del material soporte de la mezcla básica se trata preferiblemente de una poliolefina o una poliamida.

Para la producción de la mezcla anhidra se mezclan los granulados desecados, y en caso dado otros aditivos. Esta mezcla se homogeneiza durante 10-40 minutos por medio de un mezclador oscilante, mezclador de rueda gigante o mezclador oscilante. Para evitar la absorción de humedad, esto se puede efectuar bajo gas de protección desecado.

La composición se efectúa a temperaturas de cilindro ajustadas de 230°C a 340°C. Antes de la tobera se puede aplicar vacío o desgasificar atmosféricamente. La fusión se descarga en forma de barra, se enfría en baño de agua a 10 hasta 80°C, y a continuación se graula. El granulado se seca durante 12 a 24 horas a 80 hasta 120°C bajo nitrógeno o en vacío hasta un contenido en agua de menos de 0,1 % en peso.

La elaboración de las masas de moldeo de poliamida en moldeo por inyección se efectúa a temperaturas de cilindro de 250°C a 340°C y a temperaturas de herramienta de 80°C a 140°C.

Por medio de los siguientes ejemplos se explicará más detalladamente el objeto según la invención, sin pretender limitar éstos a las formas de realización específicas mostradas en este caso.

5 Producción de masas de moldeo y cuerpos de ensayo

Las masas para el Ejemplo B1 según la invención, así como para el Ejemplo comparativo VB1, se produjeron en una extrusora de doble husillo de la firma Werner y Pfeiderer tipo ZSK25. Se compusieron las proporciones cuantitativas de materiales de partida indicados en la Tabla 2 en tanto por ciento en peso (% en peso), referido a 100 % en peso de la masa de moldeo total, en la extrusora de doble husillo. Los granulados de poliamida se dosificaron junto con los aditivos como mezcla anhidra en la zona de entrada, mientras que las fibras de vidrio se dosificaron antes de la tobera en la fusión de polímero a través de 3 unidades de carcasa de alimentación lateral. La temperatura de carcasa se ajustó como perfil ascendente hasta 280°C. A 150 rpm se obtuvo un rendimiento de 10 kg. Tras enfriamiento de las barras en baño de agua, granulación y secado a 120°C durante 24 horas, se efectuó la inyección del compuesto para dar cuerpos de ensayo ISO. Se inyectó en una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 a temperaturas de cilindro de 275°C a 290°C de las zonas 1 a 4 y una temperatura de herramienta de 100°C.

Para los demás ejemplos y ejemplos comparativos se ajustó la temperatura de carcasa como perfil ascendente hasta 330°C. Para el moldeo por inyección se emplearon temperaturas de cilindro de 310°C a 330°C de las zonas 1 a 4 y una temperatura de herramienta de 130°C.

En la Tabla 1 se indican los productos químicos empleados para los ejemplos y los ejemplos comparativos.

20 Tabla 1:

Material	Nombre comercial	Proveedor	Viscosidad relativa	Contenido en H ₂ O [% en peso]
PA 66	Rapidol A45	Radici Chimica, (I)	1,75 ^b	
PA 6T/66 (55:45)	Grivory XE 3774	EMS-CHEMIE AG (CH)	1,63 ^b	<0,1
PA 6	Grilon A28	EMS-CHEMIE AG (CH)	2,65 ^a	<0,1
Tetrahidróxido de cerio	-	TREIBACHER INDUSTRIE AG (AT)	-	-
Trihidróxido de lantano	-	TREIBACHER INDUSTRIE AG (AT)	-	-
Yoduro de cobre	-	DSM Andeno (NL)	-	-
Estearato de Ca	Ligastar CA 800	Greven (DE)	-	-
Estearato de KI/Ca (proporción 98 : 2)	-	AJAY Europe S.A.R.L. (FR) ^c	-	-
Antioxidante	Flexamin G	Adivant (US)	-	-
Colorante	Euthylenschwarz 00-6005C4	BASF (DE)	-	-
Fibras de vidrio	Vetrotrex 995 EC10-4.5	OCV (FR)		

a) Determinada según la norma ISO 307 (1,0 g de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 %), cálculo de la viscosidad relativa (RV) según $RV = t/t_0$ en ajuste al párrafo 11 de la norma;

25 b) Determinada según la norma ISO 307 (0,5 g de poliamida en 100 ml de m-cresol), cálculo de la viscosidad relativa (RV) según $RV = t/t_0$ en ajuste al párrafo 11 de la norma;

c) Proveedor de KI, mezcla con estearato de Ca se efectúa en EMS.

La Tabla 2 muestra la composición de los Ejemplos B1 a B3 y de los Ejemplos comparativos VB1 a VB4.

Tabla 2

Composición	B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3	VB4
PA66	53,2	-	-	53,5	-	-	-
PA6T/66	-	50,3	50,6	-	67,2	68,0	50,8
PA6	13,405	16,9	16,9	13,405	-	-	16,9
Tetrahidróxido de cerio	0,3	0,5	-	-	0,5	-	-
Trihidróxido de lantano	-	-	0,2	-	-	-	-
Yoduro de cobre	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
Estearato de KI/Ca (proporción 98:2)	0,21	0,3	0,3	0,21	0,3	-	0,3
Estearato de Ca	0,5	-	-	0,5	-	-	-
Antioxidante	0,35	-	-	0,35	-	-	-
Colorante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fibras de vidrio	30	30	30	30	30	30	30

En las Tablas 3 y 4 se indican las propiedades mecánicas tras un almacenaje térmico a 230°C y diferente tiempo de almacenaje térmico.

5 Tabla 3:

	B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3	VB4
Propiedades mecánicas (después de 0 h)							
Módulo de tracción [MPa]	8509	9251	9750	10459	10033	9621	9380
Resistencia a la rotura [MPa]	155	168	179	164	189	177	165
Alargamiento de rotura [%]	3,0	2,5	2,6	2,2	2,8	2,7	2,7
Propiedades mecánicas (después de 250 h)							
Módulo de tracción [MPa]	8668	n.d.	n.d.	9934	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia a la rotura [MPa]	136	n.d.	n.d.	155	n.d.	n.d.	n.d.
Alargamiento de rotura [%]	2,3	n.d.	n.d.	2,5	n.d.	n.d.	n.d.
Propiedades mecánicas (después de 500 h)							
Módulo de tracción [MPa]	8567	n.d.	n.d.	9931	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia a la rotura [MPa]	137	n.d.	n.d.	115	n.d.	n.d.	n.d.
Alargamiento de rotura [%]	2,5	n.d.	n.d.	1,4	n.d.	n.d.	n.d.
Propiedades mecánicas (después de 1000 h)							
Módulo de tracción [MPa]	9055	10237	10328	8723	9877	9155	10291
Resistencia a la rotura [MPa]	148	143	154	29,4	91	75	138
Alargamiento de rotura [%]	2,2	1,7	1,8	0,4	1	0,9	1,7

Propiedades mecánicas (después de 1500 h)							
Módulo de tracción [MPa]	9036	n.d.	n.d.	-	n.d.	-	n.d.
Resistencia a la rotura [MPa]	147	n.d.	n.d.	-	n.d.	-	n.d.
Alargamiento de rotura [%]	2,3	n.d.	n.d.	-	n.d.	-	n.d.

Tabla 4:

Propiedades mecánicas (después de 2000 h)	B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3	VB4
Módulo de tracción [MPa]	8962	10434	10187	-	7313	-	9992
Resistencia a la rotura [MPa]	144	124	163	-	28	-	120
Resistencia a la rotura referida al valor de partida [%]	93	74	91	-	15	-	73
Alargamiento de rotura [%]	2,2	1,4	1,9	-	0,7	-	1,3
Alargamiento de rotura referido al valor de partida [%]	73	56	73	-	25	-	48
Propiedades mecánicas (después de 3000 h)							
Módulo de tracción [MPa]	8988	10383	10629	-	-	-	10114
Resistencia a la rotura [MPa]	141	123	159	-	-	-	110
Resistencia a la rotura referida al valor de partida [%]	91	73	89	-	-	-	67
Alargamiento de rotura [%]	2,1	1,3	1,8	-	-	-	1,2
Alargamiento de rotura referido al valor de partida [%]	70	52	69	-	-	-	44

n.d. No determinado

- 5 - Se interrumpió el almacenamiento térmico tan pronto el alargamiento de rotura había descendido a menos 1 % tras almacenamiento térmico.

Las mediciones se realizaron según las siguientes normas y en los siguientes cuerpos moldeados.

Viscosidad relativa de poliamida (A1):

- 10 Se determinó la viscosidad relativa (η_{rel}) según la norma DIN EN ISO 307 en disoluciones de 1,0 g de polímero disuelto en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % a una temperatura de 20°C. Cálculo de la viscosidad relativa (RV) según $RV = t/t_0$ en ajuste a la sección 11 de la norma.

Viscosidad relativa de poliamida (A2):

- 15 Se determinó la viscosidad relativa (η_{rel}) según la norma DIN EN ISO 307 en disoluciones de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de m-cresol a una temperatura de 20°C. Cálculo de la viscosidad relativa (RV) según $RV = t/t_0$ en ajuste a la sección 11 de la norma.

Determinación del módulo de tracción

La determinación del módulo de tracción se efectuó según la norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min en una vara de tracción ISO según la norma ISO 3167, tipo A, con las dimensiones 170 x 20/10 x 4 mm, a una temperatura de 23°C.

Determinación de resistencia a la rotura y alargamiento de rotura

La determinación de resistencia a la rotura y alargamiento de rotura se efectuó según la norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min en una vara de tracción ISO según la norma ISO 3167, tipo A, con las dimensiones 170 x 20/10 x 4 mm, a una temperatura de 23°C.

5 Realización del almacenamiento térmico

Los almacenamientos térmicos se realizaron en armarios calentadores de cámara individual ventilados, calentados eléctricamente, según la norma IEC 60216-4-1 a 230°C en varas de tracción ISO (norma: ISO 3167, tipo A, 170 x 20/10 x 4 mm). Tras los tiempos indicados en la Tabla 3 y 4 se extrajeron los cuerpos de ensayo del horno, y se analizaron tras enfriamiento a 23°C según los métodos indicados anteriormente.

10

REIVINDICACIONES

1.- Masa de moldeo de poliamida con la siguiente composición:

- 5 (A) 25 a 84,99 % en peso de al menos una poliamida que contiene caprolactama (A1) con un contenido en caprolactama de al menos 50 % en peso y al menos otra poliamida (A2), en la que la proporción de la al menos una poliamida que contiene caprolactama (A1) en el componente (A) es de 10 a 40 % en peso y la proporción de la al menos otra poliamida (A2) adicional de lcomponente A es de 60 a 90% en peso, complementándose los componentes (A1) y (A2) para dar 100 % en peso.
- (B) 15 a 70 % en peso de al menos un agente de carga y refuerzo,
- 10 (C) 0,01 a 5,0 % en peso de al menos un compuesto lantánido, seleccionado a partir del grupo constituido por
- fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, halogenuros de óxido, sulfatos, nitratos, fosfatos, cromatos, percloratos, oxalatos, monocalcogenuros de azufre, selenio y telurio, carbonatos, hidróxidos, óxidos, trifluorometanosulfonatos, acetilacetatos, alcoholatos, 2-etilhexanoatos de lantánidos, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio, así como
 - 15 - hidratos de las citadas sales, así como
 - mezclas de los citados compuestos,
- (D) 0,01 a 5,0 % en peso de al menos un estabilizador térmico distinto del compuesto de lantánido de (C), seleccionado a partir del grupo constituido por
- 20 a) compuestos de cobre mono- o divalente, por ejemplo sales de cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos, o fenoles mono- o divalentes, óxidos de cobre mono- o divalente, o compuestos complejos de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de hidrácidos de cianuro, o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos, de modo especialmente preferente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II),
- 25 b) estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias,
- c) estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico,
- d) fosfitos y fosfonitos, así como
- e) mezclas de los mismos,
- (E) 0 a 20,0 % en peso de al menos un aditivo,
- 30 complementándose los componentes (A) a (E) para dar 100 % en peso.

2.- Masa de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada por que, en el caso de la poliamida (A2), se trata de una poliamida parcialmente aromática seleccionada a partir del grupo constituido por PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6, PA 6T/6I/66, PA 6T/MPDMT, PA 6T/66, PA 6T/610, PA 10T/612, PA 10T/106, PA 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA 10T/12, PA10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como mezclas de los mismos, o de una poliamida alifática seleccionada a partir del grupo constituido por PA 66, PA 46, o mezclas de las mismas.

35

3.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida (A2), al menos una, presenta un punto de fusión en el intervalo de 250 a 340°C, preferiblemente en el intervalo de 280 a 330°C y/o una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 50 a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 110 a 140°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 115 a 135°C.

40

4.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida adicional (A2), al menos una, es parcialmente aromática y presenta una viscosidad de disolvente η_{rel} como máximo de 2,6, preferiblemente de 1,45 a 2,3, de modo más preferente de 1,5 a 2,0, en especial de 1,5 a 1,8, medida en una disolución de 0,5 g de poliamida (A2) en 100 ml de m-cresol a 20°C.

45 5.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida adicional (A2), al menos una, es parcialmente aromática y se produce a partir de

- a) ácidos dicarboxílicos, que contienen al menos 50 % en moles de ácido tereftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,

- b) diaminas, que contienen, respecto a la cantidad total de diaminas, al menos 80 % en moles de diaminas alifáticas con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono, así como
 - c) en caso dado lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos.
- 5 6.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida adicional (A2), al menos una, es parcialmente aromática y está constituida por
- a) 50 a 100 % en moles de ácido tereftálico y/o ácido naftalindicarboxílico, así como 0 a 50 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 12 átomos de carbono, y/o 0 a 50 % en moles de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 50 % en moles de ácido isoftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,
 - 10 b) 80 a 100 % en moles de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 a 12 átomos de carbono, así como 0 a 20 % en moles de al menos una diamina cicloalifática, en especial PACM, MACM, IPDA, preferiblemente con 6 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 20 % en moles de al menos una diamina aralifática, en especial MXDA y PXDA, referido a la cantidad total de diaminas, así como
 - c) 0 a 20 % en moles de ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas con 6 a 12 átomos de carbono respectivamente.
- 15 7.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizada por que la poliamida que contiene caprolactama (A1), al menos una, presenta un contenido en caprolactama de 60 % en peso a 100 % en peso, preferiblemente 70 % en peso a 95 % en peso.
- 8.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la poliamida que contiene caprolactama (A1), al menos una, presenta una viscosidad de disolvente η_{rel} en el intervalo de 1,6 a 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,7 a 2,5, en especial en el intervalo de 1,8 a 2,2, medida en una disolución de 1,0 g de poliamida (A1) en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % a 20°C.
- 20 9.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el agente de carga y refuerzo (B), al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por
- a) fibras de vidrio y/o carbono, preferiblemente con una longitud en el intervalo de 0,2 a 50 mm y/o un diámetro de 5 a 40 μm y/o fibras continuas (rovings),
 - 25 b) cargas en forma de partículas, preferiblemente cargas minerales a base de filosilicatos naturales y/o sintéticos, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, volastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, bolas de vidrio macizas o huecas o vidrio molturado, compuestos metálicos magnéticos de manera permanente, o bien magnetizables, y/o aleaciones
 - 30 y/o mezclas de los mismos, así como
 - c) mezclas de los mismos.
- 10.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción de estabilizador térmico (D), al menos uno, asciende a 0,03 hasta 3,0 % en peso, y preferiblemente 0,05 a 1,0 % en peso.
- 35 11.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida está exenta de ácido hipofosforoso, hipofosfatos, así como dióxido de cerio.
- 12.- Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida está exenta de sales metálicas y/u óxidos metálicos de un metal de transición del grupo VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico.
- 40 13.- Cuerpo moldeado producible a partir de una masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, en especial en forma de un componente para el sector automovilístico o eléctrico/electrónico, en especial tapas de culata, cubiertas de motor, carcasas para intercooler, pistones de intercooler, tubos de succión, codos de aspiración, conectores, ruedas dentadas, ruedas de ventilador, cajas de agua refrigerante, carcasas o piezas de carcasa para cambiadores de calor, refrigerador de agente refrigerante, intercooler, termostato, bomba de agua,
- 45 cuerpo calefactor, piezas de fijación, en forma de un componente eléctrico o electrónico, una placa conductora, una parte de una placa conductora, un componente de carcasa, una lámina, un cable, en especial en forma de un interruptor, un distribuidor, un relé, una resistencia, un condensador, una bobina, una lámpara, un diodo, un LED, un transistor, un conector, un regulador, un acumulador y/o un sensor.