



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 329 309**

(51) Int. Cl.:

**C08G 69/26** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07712354 .5**

(96) Fecha de presentación : **28.02.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1994075**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

(54) Título: **Copoliamidas parcialmente aromáticas con cristalinidad elevada.**

(30) Prioridad: **08.03.2006 EP 06110815**

(73) Titular/es: **BASF SE  
67056 Ludwigshafen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.11.2009**

(72) Inventor/es: **Desbois, Philippe;  
Blinne, Gerd;  
Neuhaus, Ralf;  
Stawitzki, Hagen y  
Weis, Hans-Joachim**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.11.2009**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Copoliamidas parcialmente aromáticas con cristalinidad elevada.

5 La invención se refiere a masas de moldeo de poliamida parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, termoplásticas, que contienen

- A) un 40 a un 100% en peso de una copoliamida constituida por
  - 10 a1) un 30 a un 44% en moles de unidades que se derivan de ácido tereftálico,
  - a2) un 6 a un 20% en moles de unidades que se derivan de ácido isoftálico,
  - a3) un 42 a un 49,5% en moles de unidades que se derivan de hexametilendiamina,
  - 15 a4) un 0,5 a un 8% en moles de unidades que se derivan de diaminas aromáticas con 6 a 30 átomos de carbono,

dando por resultado conjuntamente un 100% los porcentajes molares de componentes a1) a a4), y

- 20 B) un 0 a un 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas,
- C) un 0 a un 30% en peso de un polímero elástico tipo caucho,
- 25 D) un 0 a un 30% en peso de otros aditivos y agentes auxiliares de elaboración,

dando por resultado conjuntamente un 100% los porcentajes en peso de componentes A) a D).

Además, la invención se refiere al empleo de estas masas de moldeo para la obtención de fibras, láminas y cuerpos moldeados, así como a los cuerpos de moldeo obtenibles a partir de las masas de moldeo según la invención.

Por la US 5 028 462 y la GB-766 927 son conocidas poliamidas transparentes amorfas constituidas por ácido tereftálico/ácido isoftálico (IPS/TPS) y hexametilendiamina (HMD), así como m-, p-xilendiamina (MXD/PXD).

35 Por la JP-A 08/3312 son conocidas fracciones muy elevadas de TPS, siendo muy compleja la elaborabilidad.

Las copoliamidas amorfas conocidas son transparentes según la enseñanza técnica de las publicaciones, y muestran fracciones cristalinas apenas muy reducidas.

40 Esto es ciertamente ventajoso para aplicaciones, siendo necesaria una resistencia frente a productos químicos o traslucidez (transparencia) de cuerpos moldeados, pero las poliamidas amorfas muestran inconvenientes en aplicaciones, por ejemplo en la zona del compartimento de motor, que requieren una estabilidad elevada a alta temperatura ambiente. Las copoliamidas parcialmente aromáticas constituidas por unidades de ácido tereftálico/ácido isoftálico con otros componentes estructurales diferentes son conocidas, entre otras, por la EP-A 121 984, la EP-A 291 096, la 45 US 4 607 073, la EP-A 217 960 y la EP-A 299 444.

Fracciones elevadas de hexametilendiamina/ácido tereftálico mejoran ciertamente la cristalinidad, y aumentan de manera significativa las temperaturas de transición vítreo, pero con contenido creciente de estas unidades se empeora la elaborabilidad (temperaturas casi siempre por encima de 320°C, para poliamidas que contienen cargas 350°C), y la 50 obtención de tales poliamidas (véase R. D. Chapman *et al.*, Textile Research Journal 1981, página 564).

Era tarea de la presente invención poner a disposición masas de moldeo de copoliamida parcialmente cristalinas, parcialmente aromáticas, que presentaran un grado de cristalinidad elevado y temperatura de transición vítreo con puntos de fusión suficientemente elevados, de modo que las copoliamidas son más fácilmente elaborables. Las copoliamidas presentarán simultáneamente mejores propiedades mecánicas (en especial tenacidad al impacto multiaxial) y calidad superficial de cuerpos moldeados reforzados con fibras.

Correspondientemente se encontraron las masas de moldeo definidas al inicio.

60 De las subreivindicaciones se pueden extraer formas de ejecución preferentes.

Las masas de moldeo de poliamida parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas aromáticas según la invención contienen como componente A) un 40 a un 100, preferentemente un 50 a un 100, y en especial un 70 a un 100% en peso de una copoliamida constituida por

- 65 a1) un 30 a un 44, preferentemente un 32 a un 40, y en especial un 32 a un 38% en moles de unidades que se derivan de ácido tereftálico,

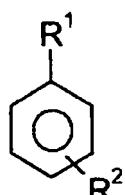
# ES 2 329 309 T3

- a2) un 6 a un 20, preferentemente un 10 a un 18, y en especial un 12 a un 18% en moles de unidades que se derivan de ácido isoftálico,
- 5 a3) un 42 a un 49,5, preferentemente un 45 a un 48,5, y en especial un 46,5 a un 48% en moles de unidades que se derivan de hexametilendiamina,
- a4) un 0,5 a un 8, preferentemente un 1,5 a un 5, y en especial un 2 a un 3,5% en moles de unidades que se derivan de diaminas aromáticas con 6 a 30, preferentemente 6 a 29, y en especial 6 a 17 átomos de carbono,

10 dando por resultado conjuntamente un 100% los porcentajes molares de componentes a1) a a4).

Las unidades de diamina a3) y a4) se hacen reaccionar con las unidades de ácido dicarboxílico a1) y a2) en proporción equimolar.

15 Los monómeros apropiados a4) son preferentemente diaminas cíclicas de la fórmula



20 en la que

30 R<sup>1</sup> significa NH<sub>2</sub> o NHR<sup>3</sup>,

R<sup>2</sup> está en posición m, o o p respecto a R<sup>1</sup>, y significa NH<sub>2</sub> o NHR<sup>3</sup>,

representando R<sup>3</sup> un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono.

35 Las diaminas especialmente preferentes son p- y/o m-xililendiamina o sus mezclas.

Como monómeros adicionales a) cítense o-xililendiamina y xililendiaminas alquilsubstituidas.

40 Además se han mostrado especialmente ventajosas aquellas copoliamidas parcialmente aromáticas cuyo contenido en triamina asciende a menos de un 0,5, preferentemente menos de un 0,3% en peso.

45 Las copoliamidas parcialmente aromáticas obtenidas según la mayor parte de procedimientos conocidos (véase la US-A 4 603 166) presentan contenidos en triamina que se sitúan por encima de un 0,5% en peso, lo que conduce a una reducción de la calidad de producto y a problemas en la obtención continua. Como triamina, que ocasiona estos problemas, se debe citar en especial la dihexametilentriamina, que se forma a partir de hexametilendiamina empleada en la obtención.

50 Las copoliamidas con contenido en triamina reducido presentan, con la misma viscosidad de disolución, viscosidades de fusión más reducidas en comparación con productos de la misma composición que presentan un contenido en triamina más elevado. Esto mejora considerablemente tanto la elaborabilidad, como también las propiedades de producto.

55 Los puntos de fusión de copoliamidas parcialmente aromáticas se sitúan en el intervalo de 290°C a 340°C, preferentemente de 292 a 330°C, estando unido este punto de fusión a una temperatura de transición vítreo elevada, por regla general de más de 120°C, en especial más de 130°C (en estado seco).

60 En el caso de copoliamidas parcialmente aromáticas según la invención se debe entender aquellas que presentan un grado de cristalinidad > 30%, preferentemente > 35%, y en especial > 40%.

El grado de cristalinidad es una medida de la fracción de fragmentos cristalinos en la copoliamida, y se determina mediante difracción de rayos X, o indirectamente mediante medida de DH<sub>crist</sub>.

65 Naturalmente, también se pueden hacer reaccionar mezclas de copoliamidas parcialmente aromáticas, siendo arbitraria la proporción de mezcla.

Los procedimientos apropiados para la obtención de copoliamidas según la invención son conocidos por el especialista.

# ES 2 329 309 T3

Como modo de obtención preferente cítese el proceso por cargas (modo de obtención discontinuo). En este caso, la disolución acuosa de monómeros se calienta en un autoclave a temperaturas de 280 - 340°C en el intervalo de 0,5 a 3 h, alcanzándose una presión de 10 - 50, en especial 15 - 40 bar, que se mantiene lo más constante posible hasta 2 h mediante descompresión de vapor de agua excedente. A continuación se descomprime el autoclave a temperatura constante en un intervalo de tiempo de 0,5 - 2 h, hasta que se ha alcanzado una presión final de 1 a 5 bar. A continuación 5 se descarga, se enfriá y se granula la fusión de polímero.

Otro procedimiento preferente se efectúa en ajuste a los procedimientos descritos en la EP-A 129195 y 129 196.

10 Según este procedimiento se calienta una disolución acuosa de monómeros a) a a4), así como, en caso dado, a5), con un contenido en monómeros de un 30 a un 70, preferentemente un 40 a un 65% en peso, bajo presión elevada (1 a 10 bar), y bajo evaporación simultánea de agua y formación de un prepolímero, en el intervalo de menos de 60 s, a una temperatura de 280 a 330°C, a continuación se separan continuamente prepolímeros y vapor, se rectifica el vapor, y se recirculan las diaminas concomitantemente. Finalmente se conduce el prepolímero a una zona de 15 policondensación, y se policondensa bajo una sobrepresión de 1 a 10 bar y una temperatura de 280 a 330°C, durante un tiempo de permanencia de 5 - 30 min. Se sobrentiende que la temperatura en el reactor se sitúa por encima del punto de fusión del prepolímero producido, necesario a la respectiva presión de vapor de agua.

Mediante estos tiempos de residencia cortos se impide sensiblemente la formación de triaminas.

20 El prepolímero de poliamida obtenido de este modo, que presenta generalmente un índice de viscosidad de 40 a 70 ml/g, preferentemente de 40 a 60 ml/g, medido en una disolución al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% a 25°C, se extrae continuamente de la zona de condensación.

25 Según un modo de trabajo preferente, el prepolímero de poliamida obtenido de este modo se conduce en fusión a través de una zona de descarga, bajo eliminación simultánea del agua restante contenida en la fusión. Zonas de descarga apropiadas son, a modo de ejemplo, extrusoras de desgasificación. La fusión liberada de agua de este modo se cuela entonces en barras y se granula.

30 En una forma de ejecución especialmente preferente, también es posible añadir los componentes B), y en caso dado C) y/o D), al prepolímero del componente A) ya en la extrusora de desgasificación, y estando equipada la extrusora de desgasificación de elementos mezcladores apropiados, como bloques de amasado, en este caso. A continuación se extrusiona igualmente como barra, se enfriá y se granula.

35 Este granulado se condensa en fase sólida bajo gas inerte, continua o discontinuamente a una temperatura por debajo del punto de fusión, por ejemplo de 170 a 240°C, hasta la viscosidad deseada. Para la condensación en fase sólida discontinua se pueden emplear, por ejemplo, secadores oscilantes, para la condensación en fase sólida continua se pueden emplear tubos de recocido circulados con gas inerte caliente. Es preferente la condensación en fase sólida continua, empleándose como gas inerte nitrógeno, o especialmente vapor de agua sobrecalefactado, ventajosamente el 40 vapor de agua producido en la cabeza de la columna.

45 El índice de viscosidad, medido en una disolución al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% a 25°C, se sitúa generalmente en el intervalo de 100 a 500 ml/g, preferentemente de 110 a 200 ml/g, según la condensación posterior en fase sólida, o los demás procedimientos de obtención citados anteriormente.

Como componente adicional, las copoliamidas según la invención pueden contener un 0 a un 50, preferentemente a un 35, en especial un 15 a un 35% en peso de una carga en forma de fibras o partículas (componente (B)), o sus mezclas.

50 Las substancias de refuerzo en forma de fibras preferentes son fibras de carbono, triquitas de titanato potásico, fibras de aramida, y de modo especialmente preferente fibras de vidrio. En el caso de empleo de fibras de vidrio, para una mayor compatibilidad éstas pueden estar dotadas de poliamida termoplástica (A) con un encolante y un adhesivo. En general, las fibras de vidrio empleadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 a 20 µm.

55 La incorporación de estas fibras de vidrio se puede efectuar tanto en forma de fibras de vidrio cortas, como también en forma de hebras sin fin (rovings). En la pieza moldeada por inyección acabada, la longitud media de fibras de vidrio se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,08 a 0,5 mm.

Como cargas en forma de partículas son apropiados ácido silícico amorfo, carbonato de magnesio (creta), caolín 60 (en especial caolín calcinado), cuarzo pulverizado, mica, talco, feldespato, y en especial silicatos de calcio, como volastonita.

Combinaciones preferentes de cargas son, por ejemplo, 20% en peso de fibras de vidrio con un 15% en peso de volastonita, y un 15% en peso de fibras de vidrio con un 15% de volastonita.

65 Otros aditivos C) son, a modo de ejemplo, polímeros elásticos tipo caucho en cantidades hasta un 30, preferentemente un 1 a un 30% en peso, en especial un 10 a un 15% (frecuentemente denominados también modificadores de tenacidad al impacto, elastómeros o cauchos).

# ES 2 329 309 T3

En este caso se trata muy generalmente de copolímeros que están constituidos preferentemente por al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y acrilatos con 1 a 18 átomos de carbono en el componente alcohólico.

5 Tales polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1 (editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406, y en la monografía de C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977).

A continuación se presentan algunos tipos preferentes de tales elastómeros.

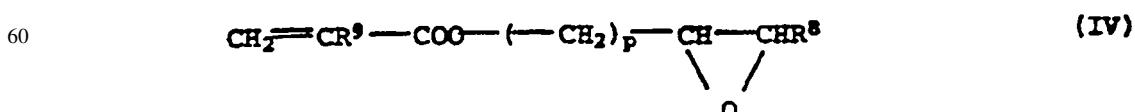
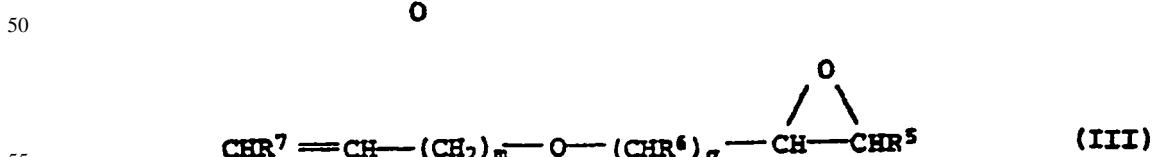
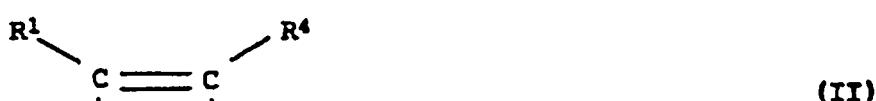
10 Los tipos preferentes de tales elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM), o bien etileno-propileno-dieno (EPDM).

15 En general, los cauchos de EPM no tienen ya prácticamente dobles enlaces, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de carbono.

Como monómeros diénicos para cauchos de EPDM citense, a modo de ejemplo, dienos conjugados, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de carbono, como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos, como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y diciclopentadieno, así como alquenil-norbornenos, como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y tricicloadienos, como 3-metil-triciclo(5,2,1,0<sup>2,6</sup>)-3,8-decadieno o sus mezclas. Son preferentes hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y diciclopentadieno. El contenido en dieno de los cauchos de EPDM asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 50, en especial un 1 a un 8% en peso, referido al peso total de caucho.

25 Los cauchos de EPM o bien EPDM pueden estar injertados preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. En este caso, citense, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus derivados, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

30 Otro grupo de cauchos preferentes son copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Los cauchos pueden contener adicionalmente aún ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácido dicarboxílico, o bien monómeros que contienen grupos epoxi, se incorporan preferentemente mediante adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico, o bien epoxi, de las fórmulas 35 generales I o II o III o IV, a la mezcla de monómeros en el caucho



representando  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^9$  hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y siendo  $m$  un número entero de 0 a 20,  $g$  un número entero de 0 a 10, y  $p$  un número entero de 0 a 5.

# ES 2 329 309 T3

Los restos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> significan preferentemente hidrógeno, representando m 0 o 1, y g 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

5 Los compuestos preferentes de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, que contienen grupos epoxi, como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, y los ésteres con alcoholes terciarios, como acrilato de t-butilo. Estos últimos no presentan ciertamente grupos carboxilo libres, pero se asemejan a los ácidos libres en su comportamiento, y se denominan, por consiguiente, monómeros con grupos carboxilo latentes.

10 10 Los copolímeros están constituidos ventajosamente por un 50 a un 98% en peso de etileno, monómeros que contienen un 0,1 a un 20% en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen ácido metacrílico y/o grupos anhídrido de ácido, así como la cantidad restante de (met)acrilatos.

15 Son especialmente preferentes copolímeros constituidos por  
un 50 a un 98, en especial un 55 a un 95% en peso de etileno,  
un 0,1 a un 40, en especial un 0,3 a un 20% en peso de acrilato de glicidilo y/o de metacrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico, y  
20 un 1 a un 45, en especial un 10 a un 40% en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-ethylhexilo.

25 Otros ésteres preferentes de ácido acrílico y/o metacrílico son el éster metílico, etílico, propílico e i-, o bien t-butílico.

25 Además, también se pueden emplear ésteres vinílicos y éteres vinílicos como comonómeros.

30 Los copolímeros de etileno descritos anteriormente se pueden obtener según procedimientos conocidos en sí, preferentemente mediante copolimerización estadística bajo presión elevada y temperatura elevada. Los procedimientos correspondientes son conocidos generalmente.

35 Los elastómeros preferentes son también polímeros en emulsión, cuya obtención se describe, por ejemplo, en Blaekley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores empleables son conocidos en sí.

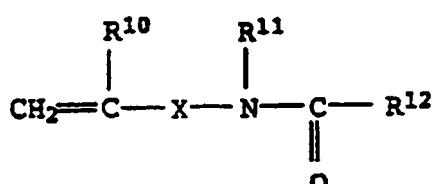
40 35 En principio se pueden emplear elastómeros de estructura homogénea, o bien también aquellos con una estructura en capas. La estructura tipo capas se determina mediante el orden de adición de los monómeros aislados; también se influye sobre la morfología de polímeros mediante este orden de adición.

45 En este caso, cítense sólo de manera representativa como monómeros para la obtención de la parte de caucho de elastómeros acrilatos, como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-ethylhexilo, los correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno, así como sus mezclas. Se pueden copolimerizar estos monómeros con otros monómeros, como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, viniléteres, y otros acrilatos o metacrilatos, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

50 45 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítreo por debajo de 0°C), de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una capa central (en el caso de elastómeros con estructura de más de dos capas); en el caso de elastómero de varias capas, también varias capas pueden estar constituidas por una fase de caucho.

55 Si además de la fase de caucho participa aún en la estructura del elastómero uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítreo de más de 20°C), estos se obtienen en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, acrilatos y metacrilatos, como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además, también se pueden emplear fracciones más reducidas de comonómeros adicionales.

60 55 En algunos casos se ha mostrado ventajoso emplear polímeros en emulsión, que presentan grupos reactivos en la superficie. Tales grupos son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, grupos carboxilo, amino o amida latentes, así como grupos funcionales, que se pueden introducir mediante empleo concomitante de monómeros de la fórmula general

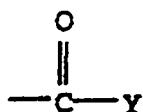


# ES 2 329 309 T3

pudiendo tener los substituyentes el siguiente significado:

- R<sup>10</sup> hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  
5 R<sup>11</sup> hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo, en especial fenilo,  
R<sup>12</sup> hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono o -OR<sup>13</sup>,  
10 R<sup>13</sup> un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o arilo con 6 a 12 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos, en caso dado, con grupos que contienen O o N,  
X un enlace químico, un grupo alquíleno con 1 a 10 átomos de carbono o arileno con 6 a 12 átomos de carbono,  
15 O

20



25

- Y O-Z o NH-Z y  
30 Z un grupo alquíleno con 1 a 10 átomos de carbono o arileno con 6 a 12 átomos de carbono.

También los monómeros de injerto descritos en la EP-A 208 187 son apropiados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.  
35

Como ejemplos adicionales citense aún acrilamida, metacrilamida, y ésteres substituidos de ácido acrílico o ácido metacrílico, como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino) etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-diethylamino) etilo.

40 Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar también reticuladas. Los monómeros de acción reticulante son, a modo de ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrociclopentadienilo, así como los compuestos descritos en la EP-A 50 265.

45 Además, también se pueden emplear los denominados monómeros reticulantes por injerto (graftlinking monomers), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que reaccionan con diferentes velocidades en la polimerización. Preferentemente se emplean aquellos compuestos, en los cuales al menos un grupo reactivo se polimeriza aproximadamente con la misma velocidad que los demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) se polimeriza (polimerizan) de modo claramente más lento. Las diferentes velocidades de polimerización traen consigo una determinada fracción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se injertan sobre tal caucho una fase adicional, los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos parcialmente con los monómeros de injerto bajo formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está unida, al menos parcialmente, con la base de injerto a través de enlaces químicos.  
50

55 Son ejemplos de tales monómeros reticulantes por injerto monómeros que contienen grupos alilo, en especial ésteres alílicos de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo, o los correspondientes compuestos monoalílicos de estos ácidos dicarboxílicos. Además existe una pluralidad de otros monómeros reticulantes por injerto apropiados; en este caso, para particularidades más detalladas remítase, a modo ejemplo, a la US-PS 4 148 846.

60 La fracción de estos monómeros reticulantes en polímero modificador de la tenacidad al impacto asciende en general hasta un 5% en peso, preferentemente no más de un 3% en peso, referido al polímero modificador de tenacidad al impacto.

65

# ES 2 329 309 T3

A continuación indíquense algunos polímeros en emulsión preferentes. En primer lugar se deben citar polímeros de injerto con un núcleo y al menos una cubierta externa, que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la cubierta
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	Como I pero bajo empleo concomitante de reticulantes	Como I
III	Como I o II	Acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	Como I o II	Como I o III pero bajo empleo concomitante de monómeros con grupos reactivos como se describen en este caso
V	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	Primera cubierta de monómeros como se describe en I y II para el núcleo, segunda cubierta como se describe en I o IV para la cubierta

En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias capas, se pueden emplear también elastómeros homogéneos, es decir, de una capa, constituidos por buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo, o sus copolímeros. También estos productos se pueden obtener mediante empleo concomitante de monómeros reticulantes, o monómeros con grupos reactivos.

Son ejemplos de polímeros en emulsión preferentes copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo, o acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interno constituido por acrilato de n-butilo, o a base de butadieno, y una cubierta externa constituida por los copolímeros citados anteriormente, y copolímeros de etileno con comonomerios que proporcionan grupos reactivos.

Los elastómeros descritos se pueden obtener también según otros procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

Son igualmente preferentes cauchos de silicona, como se describen en la DE-A 37 25 576, la EP-A 235 690, la DE-A 38 00 603 y la EP-A 319 290.

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de los tipos de caucho indicados anteriormente.

Además del componente esencial A), así como, en caso dado, B) y C), las masas de moldeo según la invención pueden contener otros aditivos y agentes auxiliares de elaboración D). Su fracción asciende hasta un 30, preferentemente hasta un 15% en peso, referido al peso total de componentes (A) a (D).

Los aditivos habituales son, a modo de ejemplo, estabilizadores e inhibidores de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldeantes, colorantes, pigmentos y plastificantes.

Pigmentos y colorantes están contenidos generalmente en cantidades hasta un 4, preferentemente un 0,5 a un 3,5, y en especial un 0,5 a un 3% en peso.

Los pigmentos para la coloración de termoplásticos son conocidos generalmente, véase, por ejemplo, R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, editorial Carl Hanser, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferente de pigmentos se deben citar pigmentos blancos, como óxido de cinc, sulfuro de cinc, blanco de plomo ( $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), litopones, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De ambas modificaciones cristalinas más comunes (tipo rutilo y anatasia) de dióxido de titanio se emplea en especial la forma de rutilo para la coloración blanca de las masas de moldeo según la invención.

# ES 2 329 309 T3

Pigmentos colorantes negros, que se pueden emplear según la invención, son negro de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), negro de espinela ( $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ ), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio, así como, de modo especialmente preferente, hollín, que se emplea casi siempre en forma de hollín de horno o gaseoso (véase a tal efecto G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, editorial Expert (1988), páginas 78 y siguientes).

Según la invención, para el ajuste de determinados tonos se pueden emplear naturalmente pigmentos de color, como verde de óxido de cromo, o pigmentos de color orgánicos, como pigmentos azoicos y ftalocianinas. Tales pigmentos son generalmente habituales en el comercio.

Además puede ser ventajoso emplear en mezcla los citados pigmentos, o bien colorantes, por ejemplo hollín con ftalocianinas de cobre, ya que se facilita generalmente la dispersión de color en el termoplástico.

Los inhibidores de oxidación y estabilizadores térmicos, que se pueden añadir a las masas termoplásticas según la invención, son, por ejemplo, halogenuros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo halogenuros de sodio, potasio, litio, en caso dado en combinación con halogenuros de cobre (I), por ejemplo cloruros, bromuros o yoduros. Los halogenuros, en especial de cobre, pueden contener aún p-ligandos ricos en electrones. Cítense como ejemplo de tales complejos de cobre complejos de halogenuro de cobre, por ejemplo con trifenilfosfina. Además se pueden emplear fluoruro de cinc y cloruro de cinc. Además son empleables fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, representantes substituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, en caso dado en combinación con ácidos que contienen fósforo, o bien sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentración hasta un 1% en peso, referido al peso de la mezcla.

Son ejemplos de estabilizadores UV diversas resorcinas substituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, que se emplean en general en cantidades hasta un 2% en peso.

Los agentes deslizantes y desmoldeantes, que se añaden por regla general a la masa termoplástica en cantidades hasta un 1% en peso, son ácido esteárico, alcohol esteárico, estearatos de alquilo y amidas de ácido esteárico, así como ésteres de pentaeirítrita con ácidos grasos de cadena larga. También se pueden emplear sales de calcio, cinc o aluminio de ácido esteárico, así como dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona.

Entre los aditivos se encuentran también estabilizadores, que impiden la descomposición de fósforo rojo en presencia de humedad y oxígeno ambiental. Cítense como ejemplos compuestos de cadmio, cinc, aluminio, estaño, magnesio, manganeso y titanio. Son compuestos especialmente apropiados, por ejemplo, óxidos de los citados metales, además de carbonatos u oxicarbonatos, hidróxidos, así como sales de ácidos orgánicos o inorgánicos, como acetatos o fosfatos, o bien hidrogenofosfatos.

Como agente ignífugo, en este caso cítese sólo fósforo rojo, y los demás agentes ignífugos conocidos en sí para poliamidas.

Las masas de moldeo termoplásticos según la invención, en presencia de los componentes B) - D), se pueden obtener según procedimientos conocidos en sí mezclándose los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales, como extrusoras helicoidales, molinos Brabender o molinos Banbury, y extrusionándose a continuación. Tras la extrusión se enfriá y se desmenuza el producto de extrusión.

Las masas de moldeo según la invención se distinguen por estabilidad termodimensional más elevada, buena resistencia al impacto multiaxial, puntos de fusión suficientemente elevados, con temperatura de transición vítreo simultáneamente elevada, y grado de cristalinidad elevado. En especial se pueden elaborar como termoplásticos sin problema, y correspondientemente son apropiados para la obtención de fibras, láminas y cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados reforzados con fibras presentan una superficie muy buena, de modo que son apropiados en especial para aplicaciones en construcción de automóviles y para aplicaciones E/E.

## Ejemplos

### Prescripción de obtención general

A x 1 g de agua se mezclaron x 2 g de disolución de HMD (al 70% en agua), x 3 g de metaxililendiamina, x 4 g de ácido tereftálico, x 5 g de ácido isoftálico y x 6 g de ácido propiónico en un depósito de material sintético a 90°C.

La disolución obtenida se trasladó a un autoclave de 1,5 l. El autoclave se accionó a 340°C de temperatura externa con un índice de revoluciones de 40 rpm y una presión de 20 bar/abs durante un tiempo de 60 min.

A continuación se descomprimió la carga en 60 min a una presión de 2 bar.

El polímero de PA obtenido se granuló.

# ES 2 329 309 T3

Se llevaron a cabo las siguientes medidas:

el análisis térmico (DSC) se llevó a cabo según DIN 53765 (con aparato TAI-Q 1000) para  $T_m$ ,  $T_g$ ,  $T_{kk}$  y  $\Delta H$ . Se valoró la 2<sup>a</sup> curva de calentamiento (20 K/min para curva de calentamiento y curva de enfriamiento).

5

Se midió VZ según ISO 307.

Las composiciones de las masas de moldeo y los resultados de medidas se pueden extraer de las tablas.

10

TABLA 1

Ej.	6T/6I MXDAT [% en peso]	X1 Agua g	X2 HMD g	X3 MXDA g	X4 T g	X5 I g	X6 IPrCOOH g	Tm °C	Tg °C	Tkk °C	DH J/g	VZ
1	70/25/5	381,06	255,1 (70,8 % en agua)	10,14	197,71	66,20	0,9	310	136	255	53	127
2	68/25/7	382,52	249,93 (70,78 % en agua)	14,19	197,36	66,2	0,9	300	125	257	59	81
3	68/22/10	381,45	245,45 (69,81 % en agua)	20,27	204,78	58,25	0,9	298	133	246	51	93
4	65/30/5	381,06	255,1 (70,8 % en agua)	10,14	183,47	79,44	0,9	295	125	250	49	130
IV	55/25/20	490,69	218,91 (69,81 % en agua)	40,53	195,10	66,20	0,9	280	138	215	16	115

55

60

65

ES 2 329 309 T3

TABLA 2

		70/25/5	68/25/7	68/22/10	65/30/5	
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Hexametilendiamina	% en moles	47,7	47,7	45,3	47,7	40,5
	% en peso	39,1	39,1	37,0	39,1	32,9
Acido tereftálico	% en moles	37,5	36,5	38,9	35,0	37,33
	% en peso	43,9	42,8	45,5	41,0	43,35
Acido isoftálico	% en moles	12,5	13,5	11,1	15,1	12,67
	% en peso	14,7	15,9	12,9	17,7	14,71
m-xililendiamina	% en moles	2,3	2,3	4,7	2,3	9,46
	% en peso	2,25	2,25	4,5	2,25	9,01
$\Delta H_{\text{crist}}$	[J/g]	53	52	50	49	16
VZ	[ml/g]	127	81	93	130	115
Tm		308	303	298	295	280
Tg		133	129	132	128	138
Tkk		255	252	250	248	215

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Masas de moldeo de poliamida parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, termoplásticas, que contienen

- 5        A)    un 40 a un 100% en peso de una copoliamida constituida por  
            a1)    un 30 a un 44% en moles de unidades que se derivan de ácido tereftálico,  
10        a2)    un 6 a un 20% en moles de unidades que se derivan de ácido isoftálico,  
            a3)    un 42 a un 49,5% en moles de unidades que se derivan de hexametilendiamina,  
15        a4)    un 0,5 a un 8% en moles de unidades que se derivan de diaminas aromáticas con 6 a 30 átomos  
            de carbono,

dando por resultado conjuntamente un 100% los porcentajes molares de componentes a1) a a4), y

- 20        B)    un 0 a un 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas,  
            C)    un 0 a un 30% en peso de un polímero elástico tipo caucho,  
            D)    un 0 a un 30% en peso de otros aditivos y agentes auxiliares de elaboración,

25        dando por resultado conjuntamente un 100% los porcentajes en peso de componentes A) a D).

2. Masas de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, en las que la copoliamida A) está constituida por

- 30        a1)    un 32 a un 40% en moles,  
            a2)    un 10 a un 18% en moles,  
            a3)    un 45 a un 48,5% en moles,  
35        a4)    un 1,5 a un 5% en moles.

3. Masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 o 2, en las que la diamina aromática a4) está  
constituida por

- 40        p-xililendiamina, y  
            m-xililendiamina, o  
            o-xililendiamina, o  
45        xililendiaminas alquilsubstituidas,

o sus mezclas.

50        4. Masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 a 3, en las que la copoliamida A) presenta un  
            contenido en triamina de menos de un 0,5% en peso.

5. Masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 a 4, en las que la copoliamida A) presenta un grado  
de cristalinidad mayor que un 20%.

55        6. Empleo de las masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 a 5 para la obtención de fibras,  
            láminas y cuerpos moldeados.

60        7. Cuerpos moldeados obtenibles a partir de las masas de moldeo de poliamida según las reivindicaciones 1 a 5.