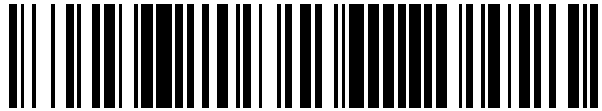


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 587**

51 Int. Cl.:

C08K 3/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13709204 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2831159**

54 Título: **Masas moldeables termoplásticas con elevada estabilidad frente a la hidrólisis**

30 Prioridad:

26.03.2012 EP 12161198

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

25.04.2016

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MARGRAF, GÜNTER y
JOACHIMI, DETLEV**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 567 587 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 moldeables termoplásticas con elevada estabilidad frente a la hidrólisis

5 Esta invención se refiere a masas moldeables termoplásticas que contienen A) poliamida y/o copoliamida, B) cargas y/o sustancias de refuerzo, C) mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio, D) cera montana, y eventualmente aún otros aditivos E). La invención se refiere además a cuerpos moldeados o productos semiacabados que se fabrican a partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención, preferentemente por medio de moldeo por inyección.

10 Los materiales compuestos de PA 66 (poliamida 66) reforzados con fibra de vidrio se han establecido en la construcción automovilística entre otras cosas para la fabricación de elementos de construcción para circuitos de refrigeración de vehículos. Los elementos de construcción para circuitos de refrigeración de vehículos en el sentido de la presente invención son entre otros distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigerador, recipientes de compensación de agua de refrigeración, carcasas de termostato, tubos de agua de refrigeración, carcasas de intercambiador de calor y tubuladuras de unión de sistema de refrigeración.

15 En el sector automovilístico se usa en el circuito de refrigeración una mezcla de etilenglicol y agua, preferentemente en la proporción 1:1, como medio de refrigeración. A esto llegan habitualmente aún cantidades bajas de estabilizadores, sobre todo en los denominados "longlife coolants" (refrigerantes de larga duración). La mezcla de etilenglicol y agua comienza a bullir con presión normal a 108 °C, separándose por destilación en primer lugar el agua y como consecuencia de ello aumentando la proporción de etilenglicol paulatinamente. A partir de 160 °C se disuelve PA 66 en etilenglicol. Sin embargo también mezclas 1:1 habituales de etilenglicol y agua atacan ya a temperaturas por encima de 100 °C a las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio. La mezcla de agua/etilenglicol reblandece el plástico y degrada activamente además la matriz de polímero. La causa de ello son reacciones químicas con participación del etilenglicol y del agua, que perjudican tanto la propia poliamida, como la unión entre las fibras de vidrio y la matriz de polímero. A bajas temperaturas, esta denominada hidrólisis/glicólisis es comparativamente lenta, las temperaturas superiores la aceleran.

20 La determinación de la estabilidad frente a mezclas de agua y etilenglicol de masas moldeables de poliamida (la denominada estabilidad frente a la hidrólisis/o glicólisis) se realiza con frecuencia por medio de varillas de prueba normalizadas, que se almacenan en la mezcla de agua/etilenglicol a 120-135 °C en recipientes de acero resistentes a la presión durante 7, 21 y 42 días. A continuación del almacenamiento se realizan comprobaciones mecánicas de las varillas de prueba normalizadas, preferentemente ensayos de tracción, ensayos de flexión o la determinación de la resistencia al choque y las propiedades obtenidas se comparan con las varillas de prueba normalizadas recién inyectadas, no almacenadas en la mezcla de agua/etilenglicol. Además se someten a estudio las probetas para determinar la formación de grietas. Cuanto más baja sea la disminución de la propiedad considerada desde el estado recién inyectado hasta el estado almacenado tras 21 o 42 días, más alta es la estabilidad frente a la hidrólisis/o glicólisis de la masa moldeable de poliamida considerada.

25 30 Para la determinación de la estabilidad frente a la hidrólisis/o glicólisis de elementos de construcción para circuitos de refrigeración de vehículos, los elementos de construcción que van a someterse a estudio se almacenan en o se pasan por etilenglicol puro a 120-135 °C o por una mezcla de agua/etilenglicol a 120-135 °C. Tras finalizar el almacenamiento se determinan las presiones de reventón de los elementos de construcción y se realizan estudios ópticos con respecto a la formación de grietas. Cuando más baja sea la disminución de la presión de reventón desde el estado recién inyectado hasta el estado almacenado, más alta es la estabilidad frente a la hidrólisis/o glicólisis del elemento de construcción considerado.

35 40 Debido al aumento de potencia de los motores de vehículos, que conducen a temperaturas de motor más altas y con ello también a temperaturas más altas en el sistema de refrigeración, aumenta la carga de elementos de construcción de conducción de agua de refrigeración y conduce a requerimientos más altos con respecto a masas moldeables de poliamida que van a usarse para su fabricación. Estos requerimientos claramente aumentados no pueden cumplirse parcialmente con poliamidas alifáticas, parcialmente cristalinas.

45 50 En este caso pueden usarse poliftalamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, que llenan el hueco de propiedades entre termoplásticos técnicos y plásticos de alto rendimiento. Éstas se caracterizan por una absorción de humedad más baja y más lenta, mejor estabilidad química y temperaturas de uso continuo más altas en comparación con poliamidas alifáticas, parcialmente cristalinas como poliamida 6 y poliamida 66 (Hellerich, Harsch, Haenle, "Werkstoff-Führer Kunststoffe", Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 2004, 9ª edición, páginas 159 a 161).

55 60 El uso de poliftalamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas repercute negativamente en el precio más alto, la densidad más alta y la viscosidad en masa fundida claramente más alta en comparación con poliamida 6 y poliamida 66. Además, el punto de fusión significativamente elevado conduce a un procesamiento de moldeo por inyección menos económico (Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 803-809).

65

El documento WO 2008/022910 A1 describe masas moldeables termoplásticas con estabilidad frente a la hidrólisis mejorada, que contienen del 20 - 85 % en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg, del 14,9 - 60 % en peso de fibras de vidrio, del 0,01 - 2 % en peso al menos de un estabilizador térmico, del 0 - 1,5 % en peso al menos de un coadyuvante de desmoldeo y del 0 - 30 % en peso de otros aditivos, ascendiendo la suma de los porcentajes en peso a 100. El ejemplo de acuerdo con la invención del documento WO 2008/022910 A1 contiene el 0,3 % de estearato de calcio como agente de desmoldeo y el 0,3 % de una mezcla de Cul/KBr en la proporción molar de 1:4 como estabilizador térmico. El objetivo de la presente invención es facilitar masas moldeables termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio que se caractericen por una estabilidad frente a la hidrólisis mejorada con respecto a mezclas de agua y medios de refrigeración, en particular medios de refrigeración a base de etilenglicol. Esto debe realizarse en particular sin el uso de comonomeros o copolímeros hidrófobos. Otro objetivo de la presente invención es facilitar elementos de construcción estables frente a la hidrólisis, que puedan obtenerse a partir de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención.

La solución del objetivo y por consiguiente el objeto de la presente invención es una mezcla de sustancias, designada también como masa moldeable termoplástica, que contiene

A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,

B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,

C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y

D) de 0,01 a 1,5 partes en peso cera montana,

dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable.

En una forma de realización preferente, la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención contiene adicionalmente a los componentes A), B), C) y D) aún E) de 0,05 a 5 partes en peso al menos de otro aditivo, que se diferencia en cada caso de los componentes A), B), C) y D) y en la que las partes en peso de los componentes A) a D) se reducen de modo que la suma de todas las partes en peso resulta siempre 100.

Sorprendentemente, los elementos de construcción que se preparan a partir de la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención muestran una estabilidad frente a la hidrólisis así como estabilidad frente a la glicólisis claramente mejorada con respecto al estado de la técnica, preferentemente cuando se trata de elementos de construcción en el circuito de refrigeración de un vehículo y en particular cuando los elementos de construcción están expuestos a un medio de agua y/o glicol a temperaturas superiores a 120 °C.

La invención se refiere sin embargo también al uso de esta mezcla de sustancias de acuerdo con la invención constituida por

A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,

B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,

C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y

D) de 0,01 a 1,5 partes en peso de cera montana,

dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable, para la fabricación de elementos de construcción a base de poliamida, preferentemente de elementos de construcción a base de poliamida para circuitos de refrigeración, de manera especialmente preferente de elementos de construcción a base de poliamida en el circuito de refrigeración de vehículos, en particular preferentemente de distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigerador, recipientes de compensación de refrigerador, carcasas de termostato, tubos de agua de refrigeración, carcasas de intercambiador de calor o tubuladuras de unión de sistema de refrigeración.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para el impedimento de la hidrólisis y/o glicólisis de elementos de construcción en el circuito de refrigeración de vehículos, caracterizado por que las poliamidas que van a usarse para la fabricación de estos componentes se usan en forma de una mezcla de sustancias de acuerdo con

la invención.

La presente invención se refiere además al uso de mezclas de sustancias constituidas por

- 5 A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
 B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,
 10 C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y
 D) de 0,01 a 1,5 partes en peso de cera montana,

15 dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable, para el impedimento de la hidrólisis y/o glicólisis en elementos de construcción a base de poliamida, preferentemente de elementos de construcción a base de poliamida en circuitos de refrigeración, en particular preferentemente en elementos de construcción a base de poliamida en el
 20 circuito de refrigeración de vehículos.

La presente invención se refiere sin embargo también a un procedimiento para el impedimento de la hidrólisis y/o glicólisis de elementos de construcción a base de poliamida, preferentemente de elementos de construcción a base de poliamida para circuitos de refrigeración, de manera especialmente preferente para circuitos de refrigeración de
 25 vehículos, caracterizado por que para su fabricación se usa una mezcla de sustancias constituida por

- A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
 30 B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,
 C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y
 35 D) de 0,01 a 1,5 partes en peso de cera montana,

 dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable.

40 Para la preparación del componente A), poliamidas, que se encuentra en la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención, se conocen una multiplicidad de modos de procedimiento, usándose dependiendo del producto final deseado distintos módulos monoméricos, distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores propuestos posteriormente.

45 Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas que van a usarse en la mezcla de sustancias como componente A) discurren preferentemente por medio de la policondensación en la masa fundida. De acuerdo con la invención se entiende por esto también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

50 Como componente (A), las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen de 20 a 85 partes en peso, preferentemente de 40 a 75 partes en peso al menos de una poliamida. La poliamida presenta un número de grupos terminales amino primarios de ≥ 50 mmol/kg, preferentemente ≥ 60 mmol/kg. El número de los grupos terminales amino primarios de las poliamidas que pueden usarse de acuerdo con la invención puede
 55 ajustarse durante su preparación mediante una proporción adecuada de grupos terminales amino con respecto a grupos terminales ácido carboxílico que se encuentran en los monómeros. La existencia de este número especial de grupos terminales amino primarios contribuye a aumentar la estabilidad térmica y/o la estabilidad frente a la hidrólisis de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención. La determinación de los grupos terminales amino puede realizarse por ejemplo por medio de titulación de una solución de la poliamida en presencia de un
 60 indicador. Para ello se disuelve la poliamida en una mezcla de fenol y metanol, preferentemente el 75 % en peso de fenol y el 25 % en peso de metanol, con calentamiento. Por ejemplo puede mantenerse la mezcla con reflujo en el punto de ebullición, hasta que se disuelva el polímero. La solución enfriada se mezcla con un indicador adecuado o una mezcla de indicadores, preferentemente una solución metanólica de naranja de bencilo y azul de metileno y se titula con una solución de ácido perclórico que contiene metanol en glicol, hasta que se obtiene el cambio de color. A
 65 partir del consumo de ácido perclórico se calcula la concentración de grupos terminales amino.

Como alternativa puede realizarse la titulación sin indicador también de manera potenciométrica con una solución de ácido perclórico en etilenglicol, tal como se describe en el documento WO 02/26865 A1 en la página 11. La determinación de los grupos terminales carboxilo puede realizarse por ejemplo igualmente mediante titulación de una solución de poliamida usando un indicador. Para ello se disuelve la poliamida en alcohol bencílico (fenilmetanol) con calentamiento, por ejemplo hasta la ebullición, colocándose un tubo ascendente e introduciéndose gas nitrógeno. La solución aún caliente se mezcla con un indicador adecuado, preferentemente con una solución propanólica de rojo de cresol y se titula inmediatamente con una solución de hidróxido de potasio alcohólica, preferentemente KOH disuelto en una mezcla de metanol, 1-propanol y 1-hexanol, hasta obtener el cambio de color. A partir del consumo de KOH se calcula la concentración de grupos terminales carboxilo. Como alternativa puede realizarse la titulación sin indicador también de manera conductométrica con una solución de NaOH en alcohol bencílico, tal como se describe en el documento WO 02/26865 A1 en la página 11 - 12. En otra forma de realización preferente, la poliamida presenta una proporción molar de cadenas poliméricas de ≥ 30 % en mol, que están reguladas con una diamina, preferentemente una proporción molar de cadenas poliméricas reguladas con una diamina de ≥ 40 % en mol, de manera especialmente preferente una proporción molar de cadenas poliméricas reguladas con una diamina de ≥ 50 % en mol. Los trabajos en el contexto de la presente invención mostraron que la existencia de al menos el 30 % en mol de cadenas poliméricas, que están reguladas con una diamina, contribuye conjuntamente a que aumente significativamente la estabilidad frente a la degradación termo-oxidativa y la estabilidad frente a la hidrólisis. En una forma de realización preferente se añade la diamina al inicio de la polimerización a la mezcla de monómeros. En otra forma de realización preferente se dosifica la diamina durante la preparación de la poliamida posteriormente a la masa fundida polimérica. En otra forma de realización preferente, la poliamida presenta un índice de viscosidad de 100 a 250 ml/g, preferentemente de 120 a 200 ml/g, de manera especialmente preferente de 140 a 170 ml/g. El índice de viscosidad de las poliamidas de acuerdo con la invención contribuye igualmente a que aumente la estabilidad térmica y/o la estabilidad frente a la hidrólisis de las masas moldeables termoplásticas. El índice de viscosidad VZ se mide en una solución de poliamida en ácido sulfúrico al 96 % de concentración $c = 5$ g/l, de manera correspondiente a la norma ISO307. Las poliamidas adecuadas se han descrito por ejemplo en los documentos estadounidenses 2.071.250, 2.071.251, 2.130.523, 2.130.948, 2.241.322, 2.312.966, 2.512.606 y 3.393.210. Pueden usarse poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas o aromáticas, prefiriéndose poliamidas alifáticas. El término "poliamidas alifáticas" significa que las poliamidas están constituidas exclusivamente por monómeros alifáticos. El término "poliamidas parcialmente aromáticas" significa que las poliamidas están constituidas tanto por monómeros alifáticos, como por monómeros aromáticos. El término "poliamidas aromáticas" significa que las poliamidas están constituidas exclusivamente por monómeros aromáticos.

Preferentemente, las poliamidas adecuadas pueden prepararse mediante condensación de cantidades correspondientes de un ácido dicarboxílico saturado o de un ácido dicarboxílico aromático con 4 a 12 átomos de carbono, con una diamina saturada o aromática que presenta de 2 a 14 átomos de carbono o mediante condensación de ácidos aminocarboxílicos o poliadición de correspondientes lactamas con 3 a 12 átomos de carbono. Es posible también usar poliamidas que se han preparado mediante copolicondensación de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente, preferentemente copolímeros de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametildiamina o copolímeros de caprolactama, ácido tereftálico y hexametildiamina. Las copoliámidas parcialmente aromáticas de este tipo contienen del 40 % al 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina. Una proporción baja del ácido tereftálico, preferentemente no más del 10 % en peso, de todos los ácidos dicarboxílicos aromáticos usados puede sustituirse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquéllos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para.

Como monómeros se tienen en cuenta también diaminas cíclicas. Las diaminas especialmente preferentes son bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-2,2-propano o bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-2,2-propano. Como otras diaminas se mencionan 1,3- o 1,4-ciclohexanodiamina o isoforondiamina.

Además de las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina, las copoliámidas parcialmente aromáticas contienen unidades que se derivan de ϵ -caprolactama y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametildiamina. La proporción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama puede ascender a hasta el 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, en particular del 25 % al 40 % en peso, mientras que la proporción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametildiamina puede ascender a hasta el 60 % en peso, preferentemente del 30 % al 60 % en peso y en particular del 35 % al 55 % en peso. Las copoliámidas pueden contener tanto unidades de ϵ -caprolactama como unidades de ácido adípico y hexametildiamina, en este caso ha de prestarse atención a que la proporción de unidades que están libres de grupos aromáticos ascienda a al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 20 % en peso. La proporción de las unidades que se derivan de ϵ -caprolactama y de ácido adípico y hexametildiamina, no está sujeta a este respecto a ninguna limitación especial. La preparación de las copoliámidas parcialmente aromáticas puede realizarse por ejemplo según el procedimiento descrito en los documentos EP-A-0 129 195 y EP-A-0129 196. Otras copoliámidas adecuadas están constituidas esencialmente por del 30 % al 44 % en mol, preferentemente del 32 % al 40 % en mol y en particular del 32 % al 38 % en mol de unidades que se derivan de ácido tereftálico, del 6 % al 20 % en mol, preferentemente del 10 % al 18 % en mol y en particular del 12 % al 18 % en mol de unidades que se derivan de ácido isoftálico, del 43 % al 49,5 % en mol, preferentemente del 46 % al 48,5 % en mol y en particular del 46,3 % al 48,2 % en mol de unidades que se derivan de hexametildiamina, del 0,5 % al 7 % en mol, preferentemente del 1,5 % al 4 % en mol y en particular del

1,8 % al 3,7 % en mol de unidades que se derivan de diaminas alifáticas cíclicas con 6 a 30, preferentemente de 13 a 29 y en particular de 13 a 17 átomos de C, así como del 0 % al 4 % en mol de monómeros que forman poliamidas distintos de los monómeros mencionados anteriormente, resultando los porcentajes en mol de los componentes conjuntamente el 100 % en mol.

5 Como otros monómeros que forman poliamidas pueden usarse ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácidos tereftálicos e isoftálicos sustituidos tales como ácido 3-t-butilisoftálico, ácidos dicarboxílicos de múltiples núcleos, preferentemente ácido 4,4'- y 3,3'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilmetandicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 1,4- o 2,6-naftalendicarboxílico y ácido fenoxitereftálico.

10 Otros monómeros que forman poliamidas pueden derivarse preferentemente de ácidos dicarboxílicos con 4 a 16 átomos de carbono y diaminas alifáticas con 4 a 16 átomos de carbono así como de ácidos aminocarboxílicos o correspondientes lactamas con 7 a 12 átomos de carbono. Como monómeros adecuados de estos tipos se mencionan en particular ácido subérico, ácido azelaico o ácido sebáico como representantes de ácidos dicarboxílicos alifáticos, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina (documento EP 2 057 223 B1) o piperazina, como representantes de diaminas y caprolactama, caprilactama, enantlactama, laurilactama y ácido a-aminoundecanoico como representantes de lactamas o ácidos aminocarboxílicos.

20 "Que pueden derivarse de" o "derivados de" significa en el contexto de la presente invención que se usan los propios monómeros mencionados o monómeros que resultan de los monómeros mencionados mediante adición de restos de hidrocarburo iguales o distintos, alifáticos o aromáticos. Los puntos de fusión de estas copoliamidas se encuentran por regla general en el intervalo de 290 °C a 340 °C, preferentemente de 292 °C a 330 °C, estando unido este punto de fusión con una alta temperatura de transición vítrea de por regla general > 100 °C, en particular > 120 °C, respectivamente en el estado seco.

25 Lógicamente pueden usarse también mezclas de estas copoliamidas, siendo discrecional la proporción de mezcla. Los procedimientos adecuados para la preparación de las copoliamidas se conocen por el experto, véase también el documento EP-A-0 702 058.

30 Preferentemente se usa en las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención al menos una poliamida lineal, alifática. Estas poliamidas presentan en una forma de realización preferente un punto de fusión por encima de 200 °C. De manera especialmente preferente se usan en las masas moldeables termoplásticas poliamidas seleccionadas del grupo que está constituido por poli(amida de ácido hexametilendadípico) (nailon 66, poliamida 66), una mezcla de poliamidas con una proporción de poliamida 66 de al menos el 80 % en peso o una copoliamida, cuyo módulo puede derivarse en al menos el 80 % en peso de ácido adípico y hexametilendiamina, poli(amida de ácido hexametilenazelaico) (nailon 69, poliamida 69), poli(amida de ácido hexametilensebáico) (nailon 610, poliamida 610), poli(amida de ácido hexametilendodecandioico) (nailon 612, poliamida 612), las poliamidas obtenidas mediante apertura de anillo de lactamas tales como policaprolactama (nailon 6, poliamida 6), poli(lactama de ácido láurico), poli(ácido 11-aminoundecanoico) y una poliamida de di(p-aminociclohexil)-metano y ácido dodecandioico, poliamidas que pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico con temperatura elevada (nailon 46, poliamida 46) y mezclas de las mismas.

45 Los procedimientos de preparación para poliamidas de esta estructura se describen por ejemplo en los documentos EP-A-0038 094, EP A-0 038 582 y EP A-0 039 524. La policaprolactama (nailon 6, poliamida 6) puede obtenerse también mediante una reacción de policondensación de ácido 6-amino-hexanoico. Se prefieren muy especialmente en las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención poliamidas que se seleccionan del grupo que está constituido por poli(amida de ácido hexametilendadípico) (nailon 66, poliamida 66), una mezcla de poliamidas con una proporción de poliamida 66 de al menos el 80 % en peso o una copoliamida, cuyos módulos pueden derivarse en al menos el 80 % en peso de ácido adípico y hexametilendiamina, policaprolactama (nailon 6, poliamida 6) o sus mezclas.

55 La mezcla de sustancias que va a usarse de acuerdo con la invención contiene de 14,98 a 60 partes en peso, preferentemente de 20 a 50 partes en peso, preferentemente de 25 a 40 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo B).

60 Por consiguiente, como carga o sustancia de refuerzo pueden usarse también mezclas de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo distintas. Preferentemente se usan cargas y/o sustancias de refuerzo de la serie talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o cargas y/o sustancias de refuerzo en forma de fibras a base de fibras de carbono y/o fibras de vidrio. De manera especialmente preferente se usan cargas minerales en forma de partícula a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio.

65 De manera muy especialmente preferente se usan cargas minerales en forma de partícula a base de talco, wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio.

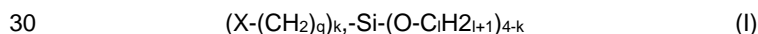
5 En particular preferentemente se usan además cargas minerales en forma de aguja. Por cargas minerales en forma de aguja se entiende de acuerdo con la invención una carga mineral con carácter en forma de aguja fuertemente marcado. En particular se prefieren muy especialmente wollastonitas en forma de aguja. Preferentemente, este mineral presenta una proporción de longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 19:1, en particular preferentemente de 4:1 a 12:1. El tamaño de partícula promedio de los minerales en forma de aguja que van a usarse de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente a menos de 20 µm, de manera especialmente preferente a menos de 15 µm, en particular preferentemente a menos de 10 µm, determinado con un granulómetro CILAS.

10 Tal como se ha descrito ya anteriormente, la carga y/o sustancia de refuerzo eventualmente puede estar modificada en superficie, preferentemente con un adhesivo o sistema de adhesivo, de manera especialmente preferente un adhesivo a base de silano. Sin embargo, el pretratamiento no es forzosamente necesario. En particular con el uso de fibras de vidrio pueden usarse adicionalmente a los silanos también dispersiones poliméricas, agentes formadores de película, agentes de ramificación y/o coadyuvantes de procesamiento de fibras de vidrio.

15 Las fibras de vidrio que van a usarse en particular de manera muy especialmente preferente de acuerdo con la invención pueden presentar o bien una superficie de sección transversal circular y un diámetro de filamento de 6 y 18 µm, preferentemente entre 9 y 15 µm, o una configuración plana y superficie de sección transversal no circular, cuyo eje de sección transversal principal tiene una anchura en el intervalo de 6 - 40 µm y cuyo eje de sección transversal secundario tiene una anchura en el intervalo de 3 - 20 µm. La fibra de vidrio puede seleccionarse del grupo de las fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio S y / o fibras de vidrio R.

25 Las fibras de vidrio pueden añadirse como fibras sinfín o como fibras de vidrio cortadas o molidas. Preferentemente, las fibras están dotadas de un sistema de acabado adecuado, que contiene entre otras cosas preferentemente adhesivos en particular a base de silano.

Se prefieren especialmente adhesivos a base de silano de fórmula general (I)



en la que

X representa NH₂-, HO- o



q representa un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

r representa un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2 y

k representa un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

40 Los adhesivos muy especialmente preferentes son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos que contienen como sustituyente X un grupo glicídico.

45 Para el acabado de las cargas se usaron preferentemente compuestos de silano generalmente en cantidades del 0,05 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 1,5 % en peso y en particular del 0,5 % al 1 % en peso con respecto a la carga mineral para el revestimiento de superficie.

50 Las cargas en forma de partícula pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el cuerpo moldeado, en la masa moldeable o en el cuerpo moldeado un valor d₉₇ o d₅₀ más pequeño que las cargas usadas de manera originaria. Las cargas, en particular las fibras de vidrio pueden presentar, de manera condicionada por el procesamiento para obtener la masa moldeable o el cuerpo moldeado, en la masa moldeable o en el cuerpo moldeado distribuciones de longitudes más cortas que las usadas de manera originaria.

55 Como componente C), las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen de 0,01 a 2 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 1,5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 1,5 partes en peso de una mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio como estabilizador (Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 78).

60 En esta mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio se encuentran los dos componentes de la mezcla estabilizadora en una cantidad tal que la cantidad molar contenida en la masa moldeable de bromuro es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces, preferentemente doce veces, la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable.

La mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio puede usarse como tal o en forma de concentrados. Por concentrado ha de entenderse a este respecto un polímero, preferentemente de igual naturaleza química como componente (A), que contiene la mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio en alta concentración. El uso de concentrados es un procedimiento habitual y se usa especialmente con frecuencia cuando han de dosificarse cantidades muy bajas de una materia prima. El yoduro de cobre CuI y bromuro de potasio KBr son habituales en el comercio y los conoce el experto.

La mezcla de sustancias de acuerdo con la invención contiene de 0,01 a 1,5 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 1 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,5 partes en peso de cera montana D) como agente de desmoldeo. Los coadyuvantes de desmoldeo se añaden a la masa moldeable para facilitar el desmoldeo del producto producido, es decir la separación de la pieza moldeada del molde (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 535-541, 546-548). Las ceras montana en el sentido de la presente invención son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 16 a 36 átomos de C con etilenglicol, preferentemente ésteres de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 22 a 34 átomos de C con etilenglicol, de manera especialmente preferente ésteres de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C con etilenglicol (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Waxes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, página 20-24, 10.1002/14356007.a28.103). La proporción de ácidos carboxílicos no esterificados, de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 16 a 36 asciende a este respecto a menos del 10 % en mol en la proporción total de los ácidos carboxílicos.

Las ceras montana en el sentido de la presente invención están disponibles comercialmente. En particular preferentemente se usa Licowax E de Clariant Produkte Deutschland GmbH, un éster designado anteriormente de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 16 a 36 átomos de C con etilenglicol, un índice de acidez de 15 - 20 mg de KOH/g (norma ISO 2114), una viscosidad de aproximadamente 20 mPas (norma DIN 53019 a 100 °C), un punto de goteo de 79 - 83 °C (norma ISO 2176), una densidad de aproximadamente 1,02 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un valor de saponificación según la norma ISO 3681 de 140 - 160 mg de KOH/g .

La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener además al menos un aditivo E) que se diferencia en cada caso de los componentes A), B), C) o D). Los aditivos preferentes E) en el sentido de la presente invención son agentes de nucleación (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 949-959, 966), agentes antiestáticos (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich 2001, páginas 627-636), aditivos para el aumento de la conductividad eléctrica (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, página 630) así como colorantes y pigmentos (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 813-818, 823, 872-874). Los aditivos E) pueden usarse solos o en mezcla o en forma de mezclas básicas.

Como agentes de nucleación se usan preferentemente fenilfosfinato de sodio o calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como de manera especialmente preferente talco.

Como aditivos para el aumento de la conductividad eléctrica se añaden preferentemente hollines conductores, grafito así como otros aditivos habituales, no fibrosos para el aumento de la conductividad eléctrica. Como aditivos de nanoescala se usan preferentemente los denominados "nanotubos de carbono de pared única" o "nanotubos de carbono de múltiples paredes".

Como pigmentos o colorantes se usan preferentemente hollín y nigrosina.

En una forma de realización preferente alternativa, las masas moldeables que van a usarse para la fabricación de productos, elementos de construcción o cuerpos moldeados de acuerdo con la invención contienen partes constituyentes que en una o varias dimensiones son más pequeños de 100 nanómetros, los denominados nanomateriales. Éstos pueden ser orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos, siendo posibles también combinaciones de distintos nanomateriales.

Para la aclaración se indica que por el contexto de la invención están comprendidos todas las definiciones y todos los parámetros expuestos, mencionados en general o en intervalos preferentes en combinaciones discretionales.

Es objeto de la presente solicitud también el uso de las mezclas de sustancias o masas moldeables de acuerdo con la invención en el moldeo por inyección, incluyendo los procedimientos especiales GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectil), en el procedimiento de extrusión en la extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado y extrusión convencional, procedimiento de moldeo por soplado y extrusión 3D o procedimiento de moldeo por soplado y succión o para la fabricación de piezas moldeadas.

Los procedimientos de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas moldeadas mediante extrusión o moldeo por inyección trabajan a temperaturas de masa fundida en el intervalo de 230 °C a 330 °C, preferentemente

de 250 °C a 300 °C así como eventualmente de manera adicional a presiones de como máximo 2500 bar, preferentemente a presiones de como máximo 2000 bar, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferente a presiones de como máximo 750 bar.

5 El procedimiento del moldeo por inyección se caracteriza por que la materia prima, preferentemente en forma de granulado, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección con presión en una cavidad templada. Tras el enfriamiento (solidificación) de la masa se desmolda la pieza moldeada por inyección.

10 Se distinguen

1. plastificar / fundir

2. fase de inyección (proceso de llenado)

15

3. fase de moldeo por compresión (debido a contracción térmica durante la cristalización)

4. desmoldar.

20 Una máquina de moldeo por inyección está constituida por una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para el molde de inyección, una placa frontal así como pilares y accionamiento de las placas de sujeción para molde de inyección móviles. (Articulación de palancas articulada o unidad de cierre hidráulica).

25 Una unidad de inyección comprende el cilindro que puede calentarse eléctricamente, el accionamiento del husillo (motor, engranaje) y el sistema hidráulico para el desplazamiento del husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y moldear por compresión (debido a la contracción) el polvo o el granulado. El problema del reflujo de la masa fundida en el interior del husillo (corriente de fuga) se soluciona mediante válvulas de retención.

30

En el molde de inyección se disuelve entonces la masa fundida que se introduce, se enfría y por consiguiente se termina el elemento de construcción que va a fabricarse. Son necesarias para ello siempre dos mitades de molde de inyección. Durante el moldeo por inyección se distinguen los siguientes complejos de función:

35 - sistema de mazarota

- piezas insertadas que forman el molde

- desairear

40

- absorción mecánica y de fuerza

- sistema de desmoldeo y transferencia de movimiento

45 - templar

Los procedimientos especiales de moldeo por inyección GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y técnica de inyección de proyectil (PIT) son procedimientos de moldeo por inyección especializados para la fabricación de piezas huecas. Una diferencia con respecto al moldeo por inyección convencional consiste en una etapa de trabajo especial hacia el final de la fase de llenado del molde de inyección o tras un llenado parcial definido del molde de inyección. En la etapa de trabajo específica de procedimiento se inyecta un medio de procedimiento a través de un denominado inyector en el núcleo fundido de la pieza moldeada previa para la formación de cavidad. A este respecto se trata de gas (por regla general nitrógeno) en el caso de GIT y agua en el. En el caso de PIT se introduce un proyectil en el núcleo fundido y de este modo se forma una cavidad.

55

A diferencia del moldeo por inyección se usa durante la extrusión un cordón de plástico conformado sinfín, en este caso una poliamida, en la prensa extrusora, siendo la prensa extrusora una máquina para la fabricación de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencian prensas extrusoras de un solo husillo y prensas extrusoras de doble husillo así como los respectivos subgrupos de prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo con acción de transporte, prensas extrusoras de doble husillo de marcha opuesta y prensas extrusoras de doble husillo sincronizadas.

60

Los perfiles en el sentido de la presente invención son piezas (de construcción) que presentan por toda su longitud una sección transversal idéntica. Éstas pueden fabricarse en el procedimiento de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento básicas del procedimiento de extrusión de perfiles son:

65

1. plastificar y facilitar la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
2. extruir el cordón de masa fundida termoplástica mediante un manguito de calibrar que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
3. enfriar el perfil extruido en una mesa de calibrado,
4. transportar posteriormente el perfil con una extracción detrás de la mesa de calibrado,
5. tronzar el perfil previamente sinfín en una instalación de corte,
6. recoger los perfiles tronzados en una mesa de recogida.

Una descripción de la extrusión de perfiles de poliamida 6 y poliamida 66 se realiza en Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 374-384.

Los procedimientos de moldeo por soplado en el sentido de la presente invención son preferentemente moldeo por soplado y extrusión convencional, moldeo por soplado y extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado y succión y la coextrusión secuencial.

Las etapas de procedimiento básicas del moldeo por soplado y extrusión convencional son de acuerdo con Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 15 a 17:

1. plastificar y facilitar la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
2. desviar la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y moldear una "preforma" de masa fundida en forma de tubo flexible,
3. rodear la preforma que cuelga libremente por debajo de la cabeza por un molde que está constituido por regla general por dos mitades, el molde para moldeo por soplado,
4. insertar una espiga de soplado o una (eventualmente varias) aguja(s) de soplado,
5. soplar la preforma plástica hacia la pared enfriada del molde para moldeo por soplado, donde se enfría el plástico, se endurece y adopta la forma final de la pieza moldeada,
6. abrir el molde y desmoldar la pieza moldeada por soplado,
7. eliminar los "residuos de burbujas" separadas aplastando en los dos extremos de la pieza moldeada por soplado.

Pueden seguir otras etapas del procesamiento posterior.

Por medio de moldeo por soplado y extrusión convencional pueden fabricarse también elementos de construcción con geometría compleja y curvaturas de múltiples ejes. Sin embargo se obtienen entonces piezas moldeadas que contienen una proporción grande de material en exceso, separado aplastando y presentan en grandes áreas un cordón de soldadura.

En el moldeo por soplado y extrusión 3D, también designado como moldeo por soplado 3D, se deforma por tanto, para la evitación de cordones de soldadura y para la reducción de la pieza insertada de material, una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo con dispositivos especiales y se manipula y entonces se introduce directamente en la cavidad de moldeo por soplado. El borde de compresión que queda se reduce por consiguiente hasta un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 117-122).

En el procedimiento de moldeo por soplado y succión, también designado como soplado por succión, se transporta la preforma directamente desde la boquilla de la cabeza del tubo flexible hacia el molde de soplado cerrado y se "succiona" por medio de una corriente de aire a través del molde de soplado. Tras salir el extremo inferior de la preforma del molde de soplado se separa aplastando éste mediante elementos de cierre arriba y abajo, y siguen el proceso de soplado y enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 123).

La presente invención se refiere en consecuencia también a piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que pueden obtenerse mediante extrusión, extrusión de perfiles, moldeo por soplado, de manera especialmente preferente moldeo por soplado y extrusión convencional, procedimiento de moldeo por soplado y extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado y succión y coextrusión secuencial o moldeo por inyección de

las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere por tanto también al uso de las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención en elementos de construcción, tratándose de piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados, que se obtienen por medio de moldeo por inyección, extrusión, extrusión de perfiles o moldeo por soplado, en particular por medio de moldeo por inyección.

La presente invención se refiere sin embargo también a las piezas moldeadas, los cuerpos moldeados o productos semiacabados que pueden obtenerse a partir de las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, informática, en el deporte, en la medicina, en el hogar, en la industria de la construcción o en la industria del ocio.

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de estas piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados como elementos de construcción de conducción de aire, elementos de construcción de conducción de agua de refrigeración, elementos de construcción de conducción de aceite, tubos y recipientes de conducción de otros medios, tanques de combustible o tanques de aceite.

La presente invención se refiere sin embargo también al uso de aquellos elementos de construcción de conducción de agua de refrigeración en el vehículo como distribuidores de agua de refrigerador, depósitos de agua de refrigerador, recipientes de compensación de refrigerador, carcasas de termostato, tubos de agua de refrigeración, intercambiadores de calor o tubuladuras de unión de sistema de refrigeración.

Para la comprobación de las mejoras descritas de acuerdo con la invención se produjeron en primer lugar mediante preparación de mezcla las correspondientes masas moldeables de plástico. Los componentes individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Alemania) a temperaturas entre 280 °C y 320 °C, se descargaron como cordón en un baño de agua, se enfriaron hasta obtener la capacidad de granulación y se granularon.

De las masas moldeables se fabricaron en una máquina de moldeo por inyección probetas para las pruebas mecánicas. En las probetas obtenidas se realizaron las siguientes pruebas: ensayo de flexión según la norma ISO 178, ensayo de choque según Izod ISO 180 1U.

Para la evaluación de la resistencia frente a la hidrólisis se determinó la modificación de la resistencia al choque de IZOD según la norma ISO 180 1U, la resistencia a la flexión y el alargamiento de fibra de borde con fuerza máxima respectivamente a temperatura ambiente.

Para ello se almacenaron las probetas en un autoclave a 130 °C en una mezcla 1:1 (vol.) de etilenglicol/agua durante 21 y 42 días. Las probetas se lavaron tras el almacenamiento con agua desmineralizada, se secaron y a continuación se sometieron a prueba en el ensayo de flexión según la norma ISO 178 o en el ensayo de choque según Izod ISO 180 1U. Para la determinación de los valores de partida se realizaron el ensayo de flexión según la norma ISO 178 y el ensayo de choque según Izod ISO 180 1U en probetas recién inyectadas en el estado no almacenado.

En el caso de la comparación 1 se trataba de la formulación enseñada en el documento WO2008/022910 A1 como de acuerdo con la invención.

Las probetas del ejemplo 1 de acuerdo con la invención de acuerdo con la presente solicitud mostraba una clara mejora de la resistencia al choque de IZOD de acuerdo con la norma ISO 180 1U, de la resistencia a la flexión y del alargamiento de fibra de borde tras almacenamiento en autoclave a 130 °C en una mezcla 1:1 (vol.) de etilenglicol/agua durante 21 y 42 días con respecto a la comparación 1.

Ejemplos

Tabla 1: ejemplos de realización I

En la siguiente tabla están indicadas las cantidades de las materias primas en partes en peso y los efectos de acuerdo con la invención.			
		Comparación 1	Ejemplo 1
poliamida 66 ¹⁾	[%]	69,4	69,54
fibra de vidrio ²⁾	[%]	30	30
estabilizador térmico: mezcla de CuI/KI (proporción molar 1/4) ³⁾	[%]	0,3	
estabilizador térmico: mezcla de CuI/KBr (proporción molar 1/4) ³⁾	[%]		0,3
agente de desmoldeo estearato de calcio	[%]	0,3	
agente de desmoldeo cera montana ⁴⁾	[%]		0,16

ES 2 567 587 T3

temperatura de masa de moldeo por inyección	[°C]	290	290
temperatura de molde de moldeo por inyección	[°C]	80	80
resistencia al choque de Izod ISO 180 1U, recién inyectada	[kJ/m ²]	58	60
resistencia al choque de Izod ISO 180 1U, tras almacenamiento de 21 d	[kJ/m ²]	23	36
resistencia al choque de Izod ISO 180 1U, tras almacenamiento de 42 d	[kJ/m ²]	9	11
resistencia a la flexión, recién inyectada	[MPa]	260	259
resistencia a la flexión, tras almacenamiento de 21 d	[MPa]	52	72
resistencia a la flexión, tras almacenamiento de 42 d	[MPa]	19	24
alargamiento de fibra de borde, recién inyectada	[%]	4,1	5,0
alargamiento de fibra de borde, tras almacenamiento de 21 d	[%]	2,1	3,3
alargamiento de fibra de borde, tras almacenamiento de 42 d	[%]	0,9	1,3
<p>¹⁾ poliamida 66 lineal con una viscosidad de solución relativa a 25 °C en una solución al 1 % en peso en meta-cresol de 3,0. Concentración de los grupos terminales amino: 79 mmol/kg, concentración de los grupos terminales carboxilo 41 mmol/kg, determinación respectivamente mediante titulación</p> <p>²⁾ fibra de vidrio CS 7997 EC 10 de Lanxess Deutschland GmbH</p> <p>³⁾ estabilizador térmico usado en forma de concentrados que contienen poliamida, las denominadas mezclas básicas</p> <p>⁴⁾ éster del ácido montánico con alcoholes multifuncionales, Licowax E de Clariant</p>			

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de sustancias que contiene

- 5 A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
 B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,
 C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y
 D) de 0,01 a 1,5 partes en peso de cera montana,

10 dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable.

15 2. Mezcla de sustancias de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** se usa adicionalmente

- E) de 0,05 a 5 partes en peso al menos de otro aditivo,

20 dando como resultado la suma de todas las partes en peso siempre 100.

3. Mezcla de sustancias de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** como cera montana se usa un éster de ácidos carboxílicos de cadena lineal saturados, con longitudes de cadena de 16 a 36 átomos de C con etilenglicol.

25 4. Uso de una mezcla de sustancias de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de elementos de construcción a base de poliamida.

30 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** en el caso de los elementos de construcción se trata de piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados, que se obtienen por medio de moldeo por inyección, extrusión, extrusión de perfiles o moldeo por soplado.

35 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** las piezas moldeadas, los cuerpos moldeados o los productos semiacabados se usan en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, informática, en el deporte, en la medicina, en el hogar, en la industria de la construcción o en la industria del ocio.

40 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** en el caso de las piezas moldeadas, los cuerpos moldeados o los productos semiacabados en la industria automovilística se trata de elementos de construcción de conducción de agua de refrigeración.

45 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso de los elementos de construcción de conducción de agua de refrigeración se trata de distribuidores de agua de refrigerador, depósitos de agua de refrigerador, recipientes de compensación de refrigerador, carcasas de termostato, tubos de agua de refrigeración, intercambiadores de calor o tubuladuras de unión de sistema de refrigeración.

9. Procedimiento para el impedimento de la hidrólisis y/o la glicólisis de elementos de construcción a base de poliamida, **caracterizado por que** para su preparación se usa una mezcla de sustancias constituida por

- 50 A) de 20 a 85 partes en peso al menos de una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
 B) de 14,98 a 60 partes en peso al menos de una carga y sustancia de refuerzo,
 C) de 0,01 a 2 partes en peso de mezcla de yoduro de cobre/bromuro de potasio y
 D) de 0,01 a 1,5 partes en peso de cera montana,

55 dando como resultado la suma de las partes en peso 100 y encontrándose los dos componentes de la mezcla estabilizadora yoduro de cobre/bromuro de potasio en una cantidad tal que la cantidad molar de bromuro contenida en la masa moldeable es mayor que o igual a seis veces la cantidad molar y menor que o igual a quince veces la cantidad molar del cobre contenido en la masa moldeable.

60 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se trata de elementos de construcción para circuitos de refrigeración.