

409864

31 MAYO



P.- 52.776

DCR-B-PKT/AMD

409864

S. 71/64

Fe 19-9-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050,  
Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA AL IMPACTO DEL POLI(FLUORURO DE VINILIDENO)"  
(Clase Internacional C08g)

409864

26



El presente invento concierne a composiciones resinosas a base de poli(fluoruro de vinilideno) con resistencia mejorada al impacto.

5 Se sabe que el poli(fluoruro de vinilideno) posee un conjunto de excelentes propiedades tales como estabilidad térmica, resistencia a la oxidación, a los agentes químicos y atmosféricos, resistencia eléctrica y finalmente resistencia al desgaste. No obstante, estas propiedades mecánicas son a veces insuficientes para ciertas  
10 aplicaciones.

La solicitante ha observado que incorporando en el poli(fluoruro de vinilideno) una poliamida que resulta de la policondensación de ácido tereftálico y de una diamina ramificada que comprende 6 átomos de carbono en la  
15 cadena principal, se mejoran sensiblemente sus propiedades mecánicas y especialmente su resistencia al impacto.

El presente invento concierne por lo tanto a composiciones resinosas a base de poli(fluoruro de vinilideno) con resistencia mejorada al impacto, caracterizadas  
20 porque comprenden 30 a 55% en peso de una poliamida de alto peso molecular que resulta de la policondensación de ácido tereftálico y de al menos una diamina ramificada que comprende 6 átomos de carbono en su cadena principal.

25 Las propiedades de las composiciones resinosas resultantes, conforme al presente invento, dependen

409864

26



de la cantidad y de la naturaleza de la poliamida incorporada.

Mientras que la utilización de cantidades de la poliamida menores de 30% en peso con relación a los pesos combinados de poli(fluoruro de vinilideno) y de la poliamida no mejora la resistencia al impacto, se observa que la incorporación de cantidades de la poliamida que varían entre 30 y 55% del peso total de la composición permite obtener una resistencia al impacto particularmente elevada y totalmente imprevisible.

Cuando el contenido de poliamida es aumentado hasta más de aproximadamente 55% en peso, la resistencia al impacto de la composición experimenta una brusca disminución.

Se prefiere incorporar cantidades de la poliamida que varían entre 40 y 50% en peso con relación a los pesos combinados del polímero de fluoruro de vinilideno y de la poliamida con el fin de obtener las composiciones que sean más interesantes desde el punto de vista de la resistencia al impacto.

Teniendo en cuenta la meta perseguida, la naturaleza de la poliamida utilizada es crítica. Así, se han preparado diversas mezclas con composiciones variadas, de un polímero de fluoruro de vinilideno con otras poliamidas, en este caso poliamidas que se derivan del ácido 6-ami

22.12.72

409864



nocaproico por un lado y poliamidas que se derivan del  
ácido aminoundecanoico por otro lado, y se ha comproba-  
do que los constituyentes de las mezclas son totalmente  
incompatibles. Es imposible transformar las mezclas resul-  
5 tantes en productos acabados y por consiguiente evaluar  
las propiedades mecánicas de las mismas que por lo tanto  
no son susceptibles de ser medidas. Se prefiere utilizar  
diaminas ramificadas cuya cadena principal está sustitui-  
da por agrupaciones alcohilo cuyo número de átomos de  
10 carbono esté comprendido entre 1 y 12, preferiblemente  
entre 1 y 4. Se emplean con preferencia diaminas tales  
como 2-etilhexametilendiamina, 2-metil-4-etil-hexametilen-  
diamina, 2,2,4- y 2,4,4- trimetilhexametilendiamina, 3-me-  
til-hexametilendiamina y 2-metil-hexametilendiamina y sus  
15 mezclas. Los mejores resultados se obtienen con mezclas  
que contienen más de 30% en peso de 2,2,4-trimetilhexameti-  
lendiamina y de 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.

Por poli(fluoruro de vinilideno) se entien-  
den en el presente caso cualquier polímero de fluoruro de  
20 vinilideno así como los copolímeros que contienen al menos  
90% en peso de este monómero.

La poliamida puede ser mezclada con el  
poli(fluoruro de vinilideno) de cualquier manera apropiada  
Así, los polímeros pueden ser mezclados a temperatura ele-  
25 vada, por medio de un mezclador Banbury y/o un triturador.

22.12.72

409864



Por ejemplo, se mezcla la poliamida con el poli(fluoruro de vinilideno) por gelificación a 225°C sobre un mezclador de 2 cilindros seguido por un prensado a 205°C.

5 La resistencia al impacto de las composiciones según el invento puede ser evaluada cómodamente mediante su resiliencia en tracción. Esta es superior a la de cada uno de los dos constituyentes y alcanza su valor máximo en la gama de concentraciones arriba descrita.

10 Además, el módulo de rigidez de las composiciones según el invento es superior al del poli(fluoruro de vinilideno).

15 Estas dos propiedades ventajosas permiten ensanchar los campos de aplicación de los poli(fluoruros de vinilideno) especialmente para la fabricación de tuberías destinadas a transportar fluidos calientes.

20 Tal como es bien conocido para el técnico en la materia, pueden incorporarse en las composiciones otros ingredientes tales como estabilizadores, lubricantes, materiales de carga, colorantes, pigmentos, plastificantes y coadyuvantes diversos.

25 Más particularmente, la adición de pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio, en cantidad que puede llegar a aproximadamente 40% en peso con relación a las cantidades totales de poli(fluoruro de vinilideno) y de la poliamida, si bien tiene como efecto disminuir la resiliencia

22.12.72

409864



cia en tracción de la mezcla, la mantiene no obstante en un nivel superior al del poli(fluoruro de vinilideno) puro. La adición de pigmento presenta la ventaja, no despreciable, de provocar una disminución del coeficiente de dilatación lineal de la aleación. Los objetos fabricados a partir de mezclas pigmentadas presentan por lo tanto una mejor estabilidad dimensional en función de la temperatura. Además, se observa una mejora notable de las propiedades eléctricas, tales como la constante dieléctrica medida en función de la frecuencia así como el ángulo de las pérdidas.

Los ejemplos 1 y 2 están dados a título comparativo.

Los ejemplos 3 a 6 ilustran el presente invento y no limitan de ningún modo el alcance del mismo.

Las cantidades y los porcentajes están expresados en partes en peso.

La resiliencia en tracción es determinada siguiendo la norma DIN 53.448 modificada en el hecho de que se utilizan probetas de 5 mm de anchura mínima.

El coeficiente de dilatación lineal es medido con ayuda de un dilatómetro para bajas temperaturas de NETSCH tipo 402 T. La longitud de las probetas es en general de 27 mm pero puede llegar a 50 mm. El



coeficiente de dilatación térmica lineal es determinado entre -30 y +30°C. Se obtiene por cálculo de la pendiente del diagrama: alargamiento de la muestra en función de la temperatura, siendo estas dos variables funciones lineales del tiempo, gracias a un programador de velocidad de calentamiento

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L} : \frac{1}{\Delta T} \text{ expresado en mm/mm.}^\circ\text{C.}$$

10

#### EJEMPLO 1

Se mezclan 80 partes de un homopolímero de fluoruro de vinilideno cuya resiliencia en tracción es del orden de 280 kg. cm/cm<sup>2</sup> con 20 partes de la poliamida que resulta de la policondensación de ácido tereftálico y de la mezcla de diferentes isómeros de la trimetilhexametilendiamina, esencialmente a base de los isómeros 2,2,4- y 2,4,4- de la misma, la cual poliamida es transparente y amorfa, con un punto de fusión comprendido entre 190 y 220°C y cuya resiliencia en tracción es de 301 kg.cm/cm<sup>2</sup>.

20

El mezclado se efectúa por gelificación a 225°C en un mezclador de 2 cilindros seguido por un prensado a 205°C y un enfriamiento bajo presión.

25

La composición posee una resiliencia en

22.12.72

409864



tracción de  $183 \text{ kg.cm/cm}^2$ .

EJEMPLO 2

5 Siguiendo el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se prepara una composición que contiene 20 partes de poli(fluoruro de vinilideno) idéntico al del ejemplo 1 y 80 partes de la poliamida descrita en dicho ejemplo 1.

10 La resiliencia en tracción de la composición tiene un valor de  $167 \text{ kg.cm/cm}^2$ .

EJEMPLO 3

15 Siguiendo el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se mezclan 60 partes de poli(fluoruro de vinilideno), de resiliencia en tracción del orden de  $280 \text{ kg.cm/cm}^2$  y que posee un coeficiente de dilatación lineal de  $14,7 \times 10^{-5} \text{ mm/mm. } ^\circ\text{C}$  y un módulo de rigidez, determinado a  $120^\circ\text{C}$  bajo  $35$  grados de arco, de  $1.600 \text{ kg/cm}^2$  (ASTM D 1043-61 T), con 40 partes de la poliamida descrita en 20 el ejemplo 1, que posee un coeficiente de dilatación lineal de  $6,2 \times 10^{-5} \text{ mm/mm. } ^\circ\text{C}$  y un módulo de rigidez de  $5.000 \text{ kg/cm}^2$ .

25 La composición posee una resiliencia en tracción de  $551 \text{ kg.cm/cm}^2$ , un coeficiente de dilatación lineal de  $13,6 \times 10^{-5} \text{ mm/mm. } ^\circ\text{C}$ , y un módulo de rigidez

a 120°C de 2.500 kg/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 4

5 Siguiendo el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se prepara una composición que contiene 60 partes de poli(fluoruro de vinilideno) idéntico al del ejemplo 1, 40 partes de la poliamida descrita en el ejemplo 1 y 15 partes de dióxido de titanio.

10 La composición posee una resiliencia en tracción de 508 kg.cm/cm<sup>2</sup> y un coeficiente de dilatación lineal de 12,1 x 10<sup>-5</sup> mm/mm. °C.

#### EJEMPLO 5

15 Siguiendo el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se prepara una composición que contiene 50 partes de poli(fluoruro de vinilideno) idéntico al del ejemplo 1, y 50 partes de la poliamida descrita en el ejemplo 1.

20 La resiliencia en tracción de la composición es de 529 kg.cm/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 6

25 Siguiendo el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1, se mezclan 50 partes de poli(fluoruro de vinilideno) idéntico al del ejemplo 1, de resiliencia en

409864



31 MAYO 1975

tracción de 280 kg.cm/cm<sup>2</sup>, 50 partes de la poliamida descrita en el ejemplo 1 y 30 partes de dióxido de titanio.

La resiliencia en tracción de la composición de mezcla es del 380 kg. cm/cm<sup>2</sup>.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Luxemburgo el 18 de Enero de 1.972, bajo el N<sup>o</sup> 64603, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para mejorar la resistencia al impacto del poli(fluoruro de vinilideno), caracterizado porque se incorpora en éste una poliamida de alto peso molecular que resulta de la policondensación del ácido

25

29-5-75

-10-

pey



31

MAY

1975

5 tereftálico y de al menos una diamina ramificada que comprende 6 átomos de carbono en su cadena principal, en una cantidad tal que la composición resultante contiene de 30 a 55% en peso de poliamida, y porque se mezcla íntimamente la composición resultante por gelificación a 225°C aproximadamente.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la composición resultante comprende 40 a 50% en peso de la poliamida.

10 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> ó 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la composición resultante está constituida por una mezcla de poli(fluoruro de vinilideno) con un polímero de alto peso molecular que resulta de la policondensación de ácido tereftálico y de una  
15 mezcla de diaminas que contiene más de 30% en peso de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la composición resinosa contiene un pigmento en cantidad que puede  
20 llegar a aproximadamente 40% en peso de la mezcla de los dos polímeros.

5<sup>a</sup>.-Procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el pigmento es dióxido de titanio.

25 6<sup>a</sup>.-Procedimiento para mejorar la resistencia al impacto del poli(fluoruro de vinilideno).

409864



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

31 MAYO 1975

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "A. de Elzaburu", written over a horizontal line.

29-5-75

LFG.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "LFG.", written in a cursive style.