

426338
PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Pm.26122/26459 - SPAIN.

3.^a COPIA

Int. Cl.: C08J; C08K // C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES POLIAMIDICAS

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento para preparar poliamidas nucleadas que exhiben una
velocidad incrementada de cristalización.

Ya es conocido el empleo de agentes nucleantes
para mejorar las propiedades de poliamidas moldeadas, en

5

POOR
QUALITY

particular impartiendo una estructura uniforme de grano fino lo que se traduce en un artículo prácticamente libre de tensión. En adición, debido a la velocidad incrementada de cristalización, los agentes nucleantes acortan sustancialmente el ciclo de tiempo del moldeo por inyección, incrementando de este modo la productividad.

Ciertas poliamidas nucleadas, por ejemplo, nylon 66, exhiben una productividad mejorada cuando son hiladas a fibras en comparación con la poliamida sin nuclear, como se describe en la Patente Británica No. 1.211.685.

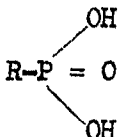
En el proceso para la preparación de tales poliamidas nucleadas, se añaden materiales sólidos finamente divididos que proporcionan un efecto de formación de núcleos a la poliamida, dispersándose uniformemente por toda ella.

La Patente Británica No. 851.300 describe, como agentes nucleantes, materiales tales como grafito, disulfuro de molibdeno, sulfuros de cobalto y ferrosos, sulfuro de tungsteno, Scheelite, haluros de metales alcalinos tales como fluoruro de litio, y ácido silícico, en cantidades comprendidas entre 0,001 y 0,1 % en peso.

La Patente Británica No. 889.403 describe el empleo de 0,1 a 1 % en peso de la sal metálica de un ácido graso saturado o no para inducir la nucleación. El metal puede ser calcio, magnesio, zinc, litio, sodio, potasio, cadmio, aluminio o cloro y los ácidos grasos pueden ser los ácidos esteárico, oléico o palmítico. La utilización de estos materiales se puede emplear no solo con poliamidas sino también con polímeros de poliuretano o polietileno. Se ha encontrado ahora que las sales metálicas, tales como las sales de ácidos carboxílicos, proporcionan un efecto nucleante mejorado cuando se uti-

lizan en combinación con ácidos organo-fosfónicos.

Según la invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de una composición poliamídica que comprende mezclar intimamente (1) un ácido organo-fosfónico de fórmula general:



en la que R es un radical orgánico y (2) un compuesto metálico seleccionado entre sales metálicas de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, óxidos o hidróxidos metálicos, con una poliamida, bajo condiciones de fusión.

Las composiciones obtenidas por tal método muestran una rápida velocidad de cristalización que permite, por ejemplo, la obtención de una velocidad incrementada de producción de artículos de poliamida moldeados a partir de la composición.

El término "ácido organo-fosfónico" tal como aquí se utiliza, incluye cualquier derivado de dicho ácido que, bajo las condiciones de reacción implicadas durante el proceso de mezclado en fusión, reaccionarán con el compuesto metálico para producir el mismo efecto que el ácido libre.

El mezclado deseado se puede conseguir mediante varios métodos. Por ejemplo, pueden introducirse las sales, óxidos o hidróxidos metálicos, especificados, en las poliamidas fundidas que contienen el ácido organo-fosfónico. Alternativamente, el ácido organo-fosfónico se puede incorporar en el polímero fundido que contiene ya la fuente de metal, o ambos componentes pueden incorporarse simultáneamente en la poliamida fundida.

Cualquiera que sea el procedimiento de mezclado em-

pleado, es necesario que el compuesto metálico y el compuesto organo-fosforoso se mezclen conjuntamente en la poliamida cuando esta última se encuentra en estado fundido, por ejemplo, durante la extrusión en fundido de la poliamida desde un extruder. Si ambos tipos de compuestos se llevan conjuntamente durante la polimerización de la poliamida, mientras que los reactantes están presentes en forma de solución, no se observa el incremento beneficioso de la velocidad de cristalización obtenido a partir de los productos derivados de la presente invención.

Los dos tipos de compuestos pueden añadirse cada uno a lotes separados de poliamida durante la polimerización de esta última, pudiéndose mezclar en fundido a continuación estos lotes para dar un producto que tiene las ventajas conferidas por la presente invención, si bien se prefiere no introducir el compuesto metálico durante una etapa de polimerización, ya que dichos materiales pueden causar una transferencia de cadenas con lo que se producirían poliamidas de bajo peso molecular. Por esta razón, es preferible mezclar el compuesto metálico con la poliamida después de la polimerización de esta última. Por otro lado, los ácidos organo-fosfónicos pueden añadirse en general a los reactantes de la polimerización sin causar ningún efecto adverso, siendo este método el preferido para mezclar el ácido organo-fosfónico con la poliamida.

Un método conveniente para mezclar íntimamente los componentes entre sí consiste en una técnica de mezcla maestra en la cual se incorpora en primer lugar uno o más de un tipo de la combinación de los materiales aditivos, a una concentración relativamente alta, en la poliamida, y el material

5 resultante se combina entonces con más poliamida que contiene uno o más del otro tipo de la combinación, para dar la concentración deseada de ingredientes en el compuesto final. Para ajustar las concentraciones a un nivel deseado, se puede incluir más poliamida que no contenga ningún tipo de aditivo. Se prefieren los procesos en los cuales los aditivos de la combinación son dispersados separadamente en lote de poliamidas antes del mezclado en fundido conjunto, debido a que estos procesos han resultado proporcionar un incremento superior en la velocidad de cristalización, para una concentración dada de aditivos, que la proporcionada por los procesos que producen mezclas que contienen la misma concentración de aditivos pero en los cuales uno de los aditivos de la combinación se añade directamente a una poliamida que contiene el otro aditivo, o en los cuales ambos aditivos se mezclan en seco conjuntamente antes de la adición a una poliamida fundida. Similarmente, la técnica de mezcla maestra de combinación de los polímeros que ya contienen los aditivos, permite el empleo de concentraciones inferiores de aditivos que las producidas en las técnicas en las cuales los aditivos no son introducidos primeramente en lotes separados de la poliamida.

10
15
20
25 La adición de sales metálicas preformadas de los ácidos organo-fosfónicos específicos, a una poliamida fundida, no proporciona una composición que tenga el comportamiento mejorado de cristalización de los productos obtenidos por la presente invención.

30 Las poliamidas a las cuales se puede aplicar beneficiosamente la presente invención, incluyen aquellas derivadas de lactamas o ácidos omega-aminocarboxílicos tales como poli-epsilon-caprolactama o ácido poliaminoundecanóico, o de

sales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, tal como polihexametilenadipamida. Las poliamidas pueden contener también, además de la combinación de aditivos nucleantes de la presente invención, los aditivos usuales, tales como deslustrantes, abri-
5 llantantes, estabilizadores contra la acción del calor o la luz, cargas o colorantes. Cuando se requiera para una aplicación no fibrosa, por ejemplo, la poliamida puede contener también agentes reforzantes, por ejemplo copolímeros de etilenoacetato de vinilo. En particular, la poliamida puede contener
10 un agente reforzante, por ejemplo fibras de vidrio, bolitas de cristal o mica. Estos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 5 a 60 % en peso aproximadamente del polímero. Igualmente, pueden estar presentes agentes ignífugos, por ejemplo, los descritos en la Patente Británica No. 1.208.865.

15 Acidos organo-fosfónicos adecuados incluyen tanto los ácidos fosfónicos cicloalifáticos y aromáticos (incluyendo aralquilo) o sus correspondientes derivados, por ejemplo, los haluros y ésteres derivados de los ácidos. Bajo las severas condiciones de reacción implicadas durante los procesos de
20 mezclado en fundido, dichos derivados reaccionan con los compuestos metálicos para dar el mismo efecto que los ácidos libres. Compuestos preferidos son los ácidos ciclohexil, fenil y bencil-fosfónicos o sus derivados, tales como dicloruro fenilfosfónico y fenilfosfonato de dimetilo. Su concentración deberá ser tal preferiblemente que proporcione 0,15 moles de fósforo por 10^6 g de la composición resultante, si bien las con-
25 centraciones tan bajas como 0,025 moles de fósforo por 10^6 g muestran un efecto nucleante significativo. Las concentraciones superiores a 120 moles de fósforo por 10^6 g son impracticables. La concentración más preferida es de 0,3 a 20 moles de
30

fósforo por 10^6 g.

5 Las sales metálicas de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, óxidos e hidróxidos metálicos, incluyen aquellas de los metales de los grupos 1a, 1b, 2a, 2b, 3b y 7a de la Tabla Periódica (tal y como se indica en la página 30 de Advanced Inorganic Chemistry por Cotton y Wilkinson publicado en 1962 por Interscience Publishers), tales como aluminio, zinc, magnesio, calcio, bario, cadmio, manganeso, litio y sodio.

10 Los metales del grupo 8a de la Tabla Periódica, por ejemplo cobalto y níquel, son también adecuados pero dan lugar a productos indeseablemente coloreados. Los ácidos carboxílicos incluyen ácidos acético, esteárico y oléico.

15 Es conveniente emplear sales que tienen una baja temperatura de fusión, por ejemplo inferior a la temperatura de procesado de la poliamida.

La gama de concentración molar de los metales es similar a la del fósforo anteriormente indicada.

20 A partir de la Patente Británica No. 928.286 se conoce el empleo de sales de zinc de ácidos grasos saturados e insaturados conjuntamente con un oxiaácido del fósforo inorgánico o una sal del mismo, para la estabilización de la viscosidad en fundido de poliamida. Sin embargo, tales combinaciones no tienen la actividad nucleante en las poliamidas como la combinación de la presente invención a base de ácidos de órgano-fósforo.

25 Las composiciones de la presente invención son también adecuadas para la extrusión en fundido mediante las técnicas convencionales, para formar películas que cristalizan a temperaturas superiores a las que cristalizarían las peli-

30

5 culas derivadas de poliamida sin nuclear. La alta eficacia de los presentes sistemas, permite la obtención de un efecto útil empleando bajas concentraciones de aditivos. Son particularmente útiles en películas que se han de utilizar en aplicaciones alimenticias, en donde la presencia de aditivos deberá mantenerse a un mínimo.

10 La velocidad de cristalización y, por lo tanto, la eficacia de nucleación, son evaluadas convenientemente mediante una técnica DSC: el polímero fundido se enfría a velocidad constante y, a cierta gama de temperaturas, la cristalización se observa como una exoterma. El pico de cristalización (T_c) y el pico de la temperatura de cristalización (T_c) están relacionados con la velocidad de cristalización. Los valores T_c y T_p dependen de las condiciones de fusión y también de la velocidad de enfriamiento q_c . La temperatura de fusión (T_m) del polímero puede observarse también a partir del ciclo de enfriamiento.

15 Los resultados dados en los ejemplos se obtuvieron utilizando un aparato Perkin Elmer DSC 1B, para nylon 66, siendo las condiciones las siguientes: velocidad de calentamiento 20 $16^\circ\text{C}/\text{min}$, retención 3 min a 300°C , velocidad de enfriamiento q_c de 16 ó $64^\circ\text{C}/\text{min}$, peso de la muestra 8 mg.

25 Es preferible que las composiciones poliamídicas resultantes del método de la invención, muestren una temperatura máxima de cristalización, medida bajo estas condiciones utilizando una velocidad de enfriamiento de $16^\circ\text{C}/\text{min}$, de por lo menos 2°C más elevada que la temperatura de la poliamida no tratada mediante el método de la invención.

30 La invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos y comparativos.

EJEMPLO 1

Gránulos de polímero de nylon 66 con una viscosidad relativa de 44 (medida a 25°C en una solución que contiene 5,5 g de polímero en 50 moles de ácido fórmico al 90 %) y conteniendo 0,15 % p/p de TiO₂ y 0,25 % p/p de ácido ciclohexilfosfónico (15,2 μ moles P/g) fueron revestidos con cantidades medidas de estearato de zinc o acetato de zinc, y las mezclas se pasaron a través de un extruder de husillo horizontal, a una temperatura de 285 - 290°C. El cordón extruido de sección transversal circular fue enfriado en un baño de agua fría y cortado en gránulos cilíndricos. Los gránulos fueron secados en vacío a 90-100°C durante 16 horas y se examinó el comportamiento de cristalización en la forma antes indicada. Los resultados mostrados en la Tabla I indican que las temperaturas para iniciar la cristalización y las temperaturas de cristalización máxima se incrementan en presencia de la combinación de las sales de zinc y del ácido ciclohexilfosfónico, demostrando que la cristalización comienza y se completa antes en el ciclo de enfriamiento que en el experimento de control.

Tabla I

Aditivo	Zn μ moles/g	T _m (máximo) °C	T _o °C q _o =16°C/min	T _p °C	T _o °C q _o =64°C/min	T _p °C
Ninguno	0	265	235	228	218	205
Estearato de Zn 0,23%	3,6	265	243	231	229	212
Estearato de Zn 0,50%	7,9	265	246	236	232	217
Estearato de Zn 1,0%	15,8	265	248	237	234	218
(CH ₃ COO) ₂ · Zn · 2H ₂ O, 0,35 %	15,8	265	247	239	235	218

Según otros experimentos de control, se examinó el comportamiento de cristalización del polímero (viscosidad relativa 44) sin aditivos y conteniendo 0,3 % en peso de estearato de zinc ($4,7 \mu$ moles/g). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2

Muestra	Zn μ moles/g	T _m (máximo) °C	T _c °C q _c =16°C/min	T _p °C q _p =16°C/min	T _c °C q _c =64°C/min	T _p °C q _p =64°C/min
Nylon 66 solo	0	265 ^e	232	226	218	206
Nylon 66 + estearato de Zn (0,3%)	4,7	265 ^e	232	225	217	205

Los resultados indican que ningún aditivo de la combinación es eficaz por sí solo para influenciar el comportamiento de cristalización de la poliamida.

EJEMPLO 2

Gránulos de tres polímeros de nylon 66, A, B y C, conteniendo A - 0,15 % p/p de TiO₂, 0,25 % p/p de ácido ciclohexilfosfónico ($15,2 \mu$ moles P/g), B - 0,2 % p/p de etilen-bisestearamida, 0,3 % p/p de estearato de zinc ($4,7 \mu$ moles zinc/g) y C - ningún aditivo, y con viscosidades relativas de 44, 40 y 42, respectivamente, fueron mezclados por tamboreo y las mezclas se procesaron en la forma descrita en el ejemplo 1. Se examinó el comportamiento de cristalización de los productos, indicándose los resultados en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición, % en peso			P	Zn	T _m (máxi	T _o °C	T _p °C	T _c °C	P _p °C
A	B	C	μ moles/g	μ moles/g	mo) °C	q _o =16°/min	q _o =64°/min	q _o =64°/min	q _o =64°/min
0	76,4	23,6	0	3,6	265	232	226	217	205
11,8	38,3	49,9	1,8	1,8	265	243	232	232	214
23,6	76,4	0	3,6	3,6	264	245	234	235	217
100,0	0	0	15,2	0	264	234	226	218	207

EJEMPLO 3

Se añadió una gama de acetatos metálicos a un poli-
 5 mero de nylon 66 de viscosidad relativa 57 y conteniendo
 0,20 % p/p de ácido ciclohexilfosfónico (12 μ moles P/g), me-
 diante mezclado en fundido a 295°C durante 15 minutos. El
 comportamiento de cristalización del producto fue estudiado
 empleando una velocidad de enfriamiento de 64°C/min. Los de-
 10 talles se muestran en la Tabla 4. Los acetatos fueron añadi-
 dos en proporciones tales que proporcionaran 24 μ equiv.
 m/g donde m = metal.

Tabla 4

Metal	T _m (máximo)	T _o °C	T _p °C
Cobre (Cu ⁺⁺)	259/263	219	204
Magnesio (Mg ⁺⁺)	265	233	216
Calcio (Ca ⁺⁺)	263	233	217
Bario (Ba ⁺⁺)	263	223	209
Zinc (Zn ⁺⁺)	266	227	209
Cadmio (Cd ⁺⁺)	264	230	213
Manganeso (Mn ⁺⁺)	264	232	216
Cobalto (Co ⁺⁺)	262	229	211
Niquel (Ni ⁺⁺)	258	220	209
Control (ningún metal)	260	207	192

EJEMPLO 4

Se repitió el ejemplo 1 utilizando estearato metálico y un polímero de nylon 66 conteniendo 0,20 % de ácido fenilfosfónico (12 μ moles P/g). Los detalles se ofrecen en la Tabla 5.

5

Tabla 5

	Metales μ equiv/g	RV	T _m (máxi- mo) °C	T _o °C q _o = 16g/min	T _p °C q _p = 64g/min	T _o °C q _o = 64g/min	T _p °C q _p = 64g/min
Estearato de Mg 0,42%	14	63,8	265	241	230	228	210
Estearato de Ca 0,44%	14	59,7	266	234	227	220	209
Estearato de Al 0,42%	14	53,2	264	240	229	228	212
ZnO 0,10% + Estearato de Zn 0,30% + etilen-b- estearamida 20 %	34	51,4	264	243	231	230	213

EJEMPLO 5

Se deshidrataron 0,32 partes en peso de tetrahidrato de acetato de magnesio calentándolo durante 2 horas a 130 - 140°C bajo presión atmosférica, y el polvo resultante fue mezclado, mediante tamboreo, con 100 partes en peso de granulado seco de nylon 66 conteniendo 0,15 % p/p de TiO₂ y 0,25 % p/p de ácido ciclohexilfosfónico y dotado de una viscosidad relativa de 44. La mezcla fue procesada como se describe en el ejemplo 1. El comportamiento de cristalización del producto se comparó con el del polímero original. Los resultados se indican en la Tabla 6.

10

15

Tabla 6

Material	T _m (máximo) °C	T _c °C q _c = 16°/min	T _p °C	T _c °C q _c = 64°/min.	T _p °C
Polímero original	264	231	224	215	204
Composición nucleada	264	247	237	234	219

El polímero original, la composición nucleada y también el polímero de nylon 66 de control libre de aditivo (viscosidad relativa 43), se hilaron en una máquina de un solo fin a un hilo de 13 filamentos, empleando una velocidad de hilatura de 1.127 m por minuto.

La extensibilidad de los hilos hilados fue ensayada empleando un tensómetro Instron (velocidad de deformación 1000 %/minuto). Los resultados se indican en la Tabla 7. El hilo no estirado, preparado a partir del polímero nucleado, exhibió también modelos de reflexión de rayos X típicos para los hilos no estirados preparados a partir de nylon 66 nucleado, como se describe en la Patente Británica No. 1.211.685.

Los hilos hilados fueron estirados en las relaciones especificadas en la Tabla 7. La extensibilidad de los hilos estirados se midió empleando un tensómetro Instron con una velocidad de deformación de 100 %/min. La velocidad de productividad PR se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$PR = \frac{DR^s (\epsilon_B^s + 100)}{DR^c (\epsilon_B^c + 100)}$$

en donde DR es la velocidad de estirado y ϵ_B es la extensibilidad (%); s indica los valores obtenidos con los hilos experimentales, c indica los valores obtenidos con el hilo de

control libre de aditivos. Los valores dados en la Tabla 7 demuestran que se observa un incremento sustancial en la PR en el caso en el cual está presente en el polímero empleado para la hilatura, la combinación de ácido ciclohexilfosfónico y sal de magnesio.

5

Tabla 7

Polímero	Hilos hilados			Hilos estirados		
	dtex	Ext. %	Relación de estirado	dtex	Ext. %	PR
Control libre de aditivos	121	255	2,91	43	27,4	-
Polímero original	120	297	2,91	44	41,0	1,11
			3,17	40	28,5	1,10
Composición nucleada	120	423	2,91	44	75,3	1,30
			3,93	32	33,1	1,41

EJEMPLO 6

El siguiente experimento demuestra la mejora obtenida en el comportamiento de cristalización cuando los componentes que forman un nucleante activo se ponen en contacto entre sí en un medio de alta viscosidad, especialmente en una poliamida fundida, en comparación con el comportamiento obtenido cuando los componentes se combinan en la etapa de producción del polímero cuando los reactantes están todavía en solución.

10

15

Polímero A. En un autoclave de 16 litros, se cargan 7000 g de sal 66, 3000 g de agua y 5,18 g de tetrahidrato de acetato de magnesio y se someten a un proceso normal de producción de nylon 66, durante la polimerización y mientras los reactantes están todavía en solución, se añade una solución de ácido ciclohexilfosfónico (3,9 g en 300 ml de agua). El polímero preparado

20

se descarga, se seca y se examina su comportamiento de cristalización. Los resultados se ofrecen en la Tabla 8.

Polímero B. Se deshidratan 0,16 partes en peso de tetrahidrato de acetato de magnesio calentándolo durante 2 horas a 130 - 140°C bajo presión atmosférica y el polvo resultante se mezcla con 100 partes en peso de granulado seco de nylon 66 (conteniendo 3,6 μ moles de ácido ciclohexilfosfónico por gramo y teniendo una viscosidad relativa de 57). La mezcla se procesa del modo descrito en el ejemplo 1 y se ensaya el producto. Los resultados se anotan en la Tabla 8.

Tabla 8

Polímero	Viscosidad relativa	P μ moles/g	Mg	T _m (máximo)	T _c q _c =64°/min	T _p
A	38	4,0	4,0	263	220	207
B	50	3,6	3,7	264	231	216

EJEMPLO 7

Gránulos de polímero de nylon 6,9 conteniendo respectivamente (a) ningún aditivo, (b) 12,2 μ moles P/g de ácido ciclohexilfosfónico (añadido a la solución de sal antes de la polimerización), (c) material (b) revestido con acetato de magnesio, para dar 12,2 μ moles M/G, se extruyen en la forma descrita en el ejemplo 1 y se examina el comportamiento de cristalización en la forma anteriormente indicada. En la Tabla 9, se resumen las viscosidades relativas de los polímeros así como el comportamiento de cristalización a una velocidad de enfriamiento de 64°/min.

Tabla 9

Material	Viscosidad relativa	T _c °C	T _p °C
(a)	61,5	163	154
(b)	80,3	164	153
(c)	74,4	171	161

EJEMPLO 8

5 Gránulos de nylon 6 (viscosidad relativa 40) y de
 copolímero de nylon 66/6 (97/3 % en peso, viscosidad relativa
 45) conteniendo ácido ciclohexilfosfónico y estearato de zinc
 en cantidades tales que se proporcione 12,2 μ moles/g fósforo
 y 7,9 μ moles/g zinc, se extruyen y se determina el comporta-
 miento de cristalización de los polímeros a una velocidad de
 10 enfriamiento de 16°C/min. Los resultados se ofrecen en la
 Tabla 10 en comparación con muestras de control que no con-
 tienen estearato de zinc o ácido fosfórico.

Tabla 10

Polímero	T _c °C	T _p °C
Nylon 6	207	191
Nylon 6 control	191	182
Nylon 66/6	240	230
Nylon 66/6 control	231	220

EJEMPLO 9

15 Gránulos de polímero de nylon 66 conteniendo 0,15%
 en peso de TiO₂ y 0,25 % en peso de ácido ciclohexilfosfónico
 (15,2 μ moles P/g) se mezclan por tamboreo con estearato de

5 zinc, etilen-bis-estearamida y nylon 66, para dar una serie de composiciones de distintos contenidos en ácido ciclohexilfosfónico, conteniendo cada una de ellas 0,5 % en peso de estearato de zinc y 0,2 % en peso de etilen-bis-estearamida. Estas mezclas se combinan por extrusión para dar productos granulados. Se estudiaron las propiedades de rápido ciclamiento de cada uno de estos productos empleando una máquina de moldeo por inyección Stübbe SKM1-S acoplada con un molde de simple impresión. Para cada producto se midieron los tiempos necesarios para enfriar el molde a una temperatura, en la cual pudiera separarse del molde el artículo moldeado sin distorsión del artículo de moldeo. En todos los casos se utilizó un tiempo de inyección constante (tiempo permitido para llenar el molde) de 1,2 segundos. Los tiempos de enfriamiento son registrados a continuación junto con los detalles del comportamiento de cristalización y propiedades mecánicas de algunas de las mezclas.

10

15

Tabla 11

P/u mo- les/g	Tiempo de enfriamien- to segundos	T _c (°C) qv = 16°/min	T _p (°C)	Resistencia a la trac- ción (MN/m ²)	Módulo de flexión GN/m ²
15	0,6	248	238	94	2,85
3,75	0,6	-	-	-	-
2,25	0,6	-	-	-	-
1,5	0,6	-	-	-	-
0,75	0,6	-	-	94	2,78
0,15	0,6	-	-	-	-
0,075	0,8	241,5	232,5	-	-
0,037	2,5	237,5	230,5	94	2,79
0,015	5,0	-	-	-	-
0	5,0	235	228	82	2,5

El material de control difería de los productos anteriores en que no contenía ácido ciclohexilfosfónico y 0,3 % en peso de estearato de zinc.

EJEMPLO 10

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 9 para dar productos granulados que contienen varios niveles de estearato de zinc, conteniendo cada uno de ellos 2,25 μ moles fósforo/g en forma de ácido ciclohexilfosfónico y 0,2 % de etilenbis-estearamida. Las propiedades de rápida ciclación se evaluaron utilizando el procedimiento y la muestra de control 10 utilizados en el ejemplo 9, indicándose los resultados obtenidos en la Tabla 12.

Tabla 12

Estearato de zinc (% en peso)	Zinc (μ moles/g)	Tiempo de enfriamiento (segs)
1	16	0,6
0,5	8	0,6
0,1	1,6	0,6
0,01	0,16	0,8
0		5,0

EJEMPLO 11

15 Se utiliza el procedimiento del ejemplo 9 para evaluar una serie de distintas sales metálicas. Se preparan productos granulados que contienen 2,25 μ moles fósforo/g) (como ácido ciclohexilfosfónico), 0,2 % en peso de etilenbis-estearamida y 8 μ equiv. m/g (donde m es el metal) utilizando 20 las sales indicadas en la Tabla 13.

Tabla 13

Aditivo	Tiempo de enfriamiento (segundos)
Estearato de litio	0,8 - 1,0
Estearato de sodio	1,0
Estearato de calcio	0,6
Estearato de magnesio	0,6
Estearato de aluminio	1,0
Estearato de plomo	0,8 - 1,0
Estearato de zinc	0,6
Oxido de zinc	0,6
Control	5,0

El control fue el utilizado en el ejemplo 9.

EJEMPLO 12

Se mezclan por tamboreo muestras de nylon 66 (viscosidad relativa 45) con 0,25 % en peso (7,9 μ moles/g) de estearato de zinc y 0,1 % en peso de ácido fenilfosfónico, dicloruro fenilfosfónico y fenilfosforato de dimetilo, respectivamente. Las tres muestras se combinan por extrusión en un extruder de husillo, bajo condiciones de fusión, a una temperatura de 285 - 290°C. En la Tabla 14 se indica el comportamiento de cristalización de los productos, determinado como anteriormente se ha descrito.

5

10

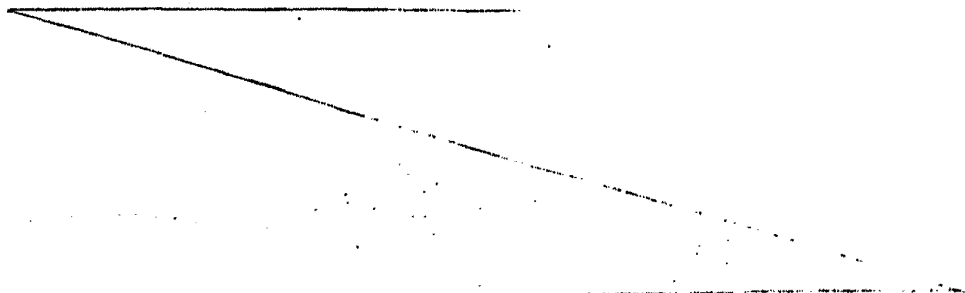


Tabla 14

Compuesto de fósforo	P / μ moles/g	T _c (°C) q _o = 16°C/min	T _p (°C)
Acido fenilfosfónico	6	243,5	234
Dicloruro fenilfosfónico	5	244,5	234,5
Fenilfosfonato de di- metilo	5	244	233,5
Control (sin aditivos)	0	235	227

EJEMPLO 13

Se combina por extrusión, en varias proporciones, nylon 6 conteniendo 0,25 % en peso de ácido ciclohexilfosfónico, con lotes del mismo nylon 6 conteniendo 0,5 % en peso de estearato de zinc, para dar mezclas que contienen la concentración de ingredientes indicada a continuación.

Se preparan composiciones similares por adición directa de varias cantidades de ácido ciclohexilfosfónico al polímero que contiene estearato, seguido por mezclado con tamboreo y extrusión bajo condiciones de fusión.

La Tabla 15 muestra el comportamiento de cristalización y las propiedades mecánicas de los productos resultantes.

Tabla 15

P / μ ·moles/g	T _c (°C) q _o = 16°C/min	T _p (°C)	Resistencia a la tracción MN/m ²	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo de flexión GN/m ²	Resistencia al impacto (kJ/m ²)
0,75 #	183	166	85	12	2,31	27
0,3 *	181	166	87	12	2,38	25
3 +	183	166	86	12	2,39	27
1,8 +	181	166	85	12	2,38	28
0,6 +	179	165	85	12	2,38	26
Control #	170	159	72	36	2,10	41

* presente en la mezcla maestra de nylon

+ añadido directamente al nylon mediante mezclado en seco por tamboreo

≠ conteniendo solo estearato de zinc, sin fósforo.

EJEMPLO 14

5 Se combina mediante extrusión un copolímero de nylon 66:nylon 6 que contienen a los comonomeros en una relación en peso de 80:20, con 0,5 % de estearato de zinc y 0,2 % de etilen-bis-estearamida. Una muestra de este material se mezcla por tamboreo con 0,2 % en peso de ácido ciclohexilfosfónico (12 μ moles/g) y la mezcla se combina por extrusión. La Tabla 16 muestra el efecto sobre la cristalización y propiedades mecánicas de la muestra original, por la introducción del ácido fosfórico.

Tabla 16

P μ moles/g	T _c (°C) q _c = 16°C/min	T _p (°C)	Resistencia a la tracción MN/m ²	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo de flexión GN/m ²	Resistencia al impacto (kJ/m ²)
0	198	189	68	100	1,67	29
12	213,5	198	76	22	1,97	22

15

EJEMPLO 15

Gránulos de nylon 66 (viscosidad relativa 45) conteniendo 0,1 % en peso de ácido bencilfosfónico, se tamborean en seco con 0,5 % en peso de estearato de zinc. La mezcla se combina por extrusión a una temperatura de 285-290°C, como se describe en el ejemplo 1. El producto se seca en vacío a 90-100°C durante 16 horas y las propiedades de cristalización de la composición son examinadas en la forma antes descrita. Se obtienen valores de T_c y T_p (medidos a una

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto metálico o el compuesto de organofósforo se dispersa íntimamente en una poliamida antes de la adición de cualquier compuesto que no esté presente en la poliamida.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto metálico y el compuesto de organofósforo se dispersan íntimamente cada uno en lotes separados de la poliamida antes del mezclado en fundido de los lotes de poliamida.

10

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R se elige entre radicales cicloalifáticos y aromáticos.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R se elige entre los radicales fenilo, bencilo y ciclohexilo.

15

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de ácido organofosfónico es tal que se proporciona entre 0,025 y 120 moles de fósforo por 10^6 gramos de la composición poliamídica.

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la concentración de fósforo está comprendida entre 0,15 y 20 moles por 10^6 gramos de composición poliamídica.

25

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de compuesto metálico presente es tal que se proporciona entre 0,025 y 120 moles de metal por 10^6 gramos de la composición poliamídica.

30

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la concentración de metal está comprendida entre 0,15 y 20 moles por gramo de composición poliamídica.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal se elige de los grupos 1a, 1b, 2a, 2b, 3b y 7a de la Tabla Periódica.

10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto metálico se elige entre sales de los ácidos acético, esteárico y oléico.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliamida es un polímero de nylon 6, nylon 66 o un copolímero de nylon 6/66.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la composición poliamídica se mezcla íntimamente por lo menos uno de los siguientes agentes: deslustrante, abrillantador, estabilizador, carga o reforzante.

20 14.- Procedimiento para la obtención de composiciones poliamídicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. MAYO 1974

25 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y RODET
p. p. Firmador: L. Gasia Fernández

