



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO 438077	(10) A 1
(42)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO			(32) FECHA	(33) PAIS
P 24 26 671.5			1 de junio de 1974	ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09F, C09G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES POLIAMIDICAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADA.				
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.				
(72) INVENTOR (ES)				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO				

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 719-Sp.

438077

3. COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES POLIAMIDICAS
DE RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADA.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar poliamidas de elevada resistencia al impacto.

Ya es conocido que las poliamidas tienen una elevada resistencia al impacto cuando las mismas han sido condi-

cionadas. Al objeto de incrementar la resistencia al impacto, bastante baja, de artículos de poliamida recientemente moldeados, es necesario por consiguiente acondicionar los artículos de poliamida mediante un almacenamiento en agua complicado y consumidor de tiempo.

Se han realizado diversos intentos para mejorar la resistencia al impacto de poliamidas, mezclándolas con poliolefinas. Tales mezclas se preparan por homogenización de los componentes en un extruder bajo la acción de elevadas fuerzas cortantes, si se desea, con la adición de peróxidos (Kunststoffe und Gummi 7 (1.968) No. 8, página 275). Puesto que las mezclas de poliamidas y poliolefinas tienen una fuerte tendencia a separarse en sus componentes, también se ha intentado mejorar la miscibilidad de éstas dos sustancias por la adición de copolímeros de etileno y comonómeros que contienen grupos carboxilo, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico (patente belga nº 641.952 y publicación de patente alemana nº 1.941.228) o los correspondientes ésteres (publicación de patente alemana nº 1.669.702).

De acuerdo con las enseñanzas de la publicación de patente alemana nº 1.595.259, la resistencia al impacto de las poliamidas se mejora polimerizando ϵ -caprolactama en presencia de copolímeros de etileno y comonómeros que contienen grupos carboxilo. Sin embargo, surgen considerables dificultades cuando este proceso se realiza a escala comercial, debido a que la distribución satisfactoria del copolímero en la fusión de lactama, solamente se consigue mediante una dispersión prolongada del copolímero en la fusión bajo la acción de esfuerzos cortantes a temperatura elevada (publicación de patente alemana nº 1.720.244).

Según la publicación de patente alemana nº 1.908.468, se consiguen mezclas homogéneas con propiedades mejoradas de resistencia al impacto y alargamiento y buenas propiedades para el procesado, cuando se polimerizan lactamas en presencia de polietileno y copolímeros de etileno y ácido acrílico. Para esta finalidad, se utilizan polietilenos con un peso molecular de por lo menos 100.000. Sin embargo, los productos obtenidos a partir de éstas mezclas tienen solamente una baja resistencia al impacto con entalladura y poseen una elevada tendencia a la fractura blanca.

Sorprendentemente se ha encontrado que pueden evitarse las desventajas de estas aleaciones poliméricas, empleando polietilenos con peso moleculares inferiores a 100.000 y un índice de fusión superior a 15, con preferencia de 17 a 22 g/10 minutos (MFI 190/2,16 = índice de flujo en fundido a 2,16 kp y 190°C) determinado según DIN 53 735.

Esta invención se relaciona por lo tanto con mezclas poliméricas resistentes al impacto, consistentes en:

- A) 3 a 30 % en peso de un polietileno con un índice de fusión superior a 15 g/ 10 minutos;
- B) un polímero de injerto de 0,3 a 5 % en peso de un copolímero de etileno y ácido (met)acrílico como sustrato de injerto y unidades polimerizadas injertadas de ϵ -caprolactama; y
- C) una poli- ϵ -caprolactama, en la cual las cantidades de policaprolactama injertada y sin injertar son de 65 a 96,7 % en peso.

Polietilenos particularmente adecuados son los polietilenos de alta presión con un índice de fusión superior a 15, preferiblemente de 17 a 22 g/10 minutos.

Copolímeros apropiados para utilizarse como sustratos de injerto, son aquellos que contienen de 1 a 10 moles %, preferiblemente 2 a 5 moles %, de ácido (met)acrílico, estando parte del mismo, con preferencia de 30 a 70 %, en forma de la sal sódica.

La preparación de las mezclas poliméricas según la invención, se efectúa preferiblemente por polimerización hidrolítica de ϵ -caprolactama con la adición de ácido ϵ -aminocaproico en presencia de polietileno y del copolímerocon agitación en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 180 y 300°C. Otro método posible de preparación de las mezclas poliméricas, comprende homogenizar el polietileno, copolímero y poli- ϵ -caprolactama en un extruder de doble husillo convencional y moldear entonces la mezcla homogenizada. Alternativamente, la ϵ -caprolactama se puede polimerizar en presencia del copolímero y procesarse a continuación con el polietileno, bien directamente o bien después del paso a través de un extruder.

Las poliamidas según la invención se moldean a continuación por métodos conocidos, tales como moldeo por inyección o extrusión. Para producir los productos moldeados las poliamidas se pueden mezclar con cargas o agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio o con absorbentes de UV o agentes desprendedores del molde. Las mezclas poliméricas inventivas son en especial útiles para la producción de alojamientos, placas, varillas o cerdas.

EJEMPLO 1

6.070 g de ϵ -caprolactama, 522 g de ácido ϵ -aminocaproico, 1.275 g (15 % en peso, basado en la mezcla total) de un polietileno con un índice de fusión de 17 a 22 g/minuto

(MFI 190/2,16) y 255 g (3 % en peso, basado en la mezcla total) de un copolímero de etileno y 4 moles % de ácido acrílico el cual está parcialmente en forma de su sal sódica, se policondensan por calentamiento en un autoclave, con agitación, en una atmósfera de nitrógeno, primero durante 1 hora a 200°C y luego durante 7 horas a 270°C. La fusión resultante se hila en agua en forma de una cerda y se corta a continuación. El granulado se extrae 4 veces con agua a 95°C, en cada ocasión durante 3 horas, y se seca en un vacío a 110°C. El producto tiene una viscosidad en solución relativa de 3,2, determinada en una solución al 1 % en m-cresol a 25°C, en un viscosímetro Ubbelohde. Muestras de ensayo preparadas a partir de esta mezcla de poliamida-poliolefina, tienen una resistencia al impacto con entalladura de 21 kJ/m² según DIN 53 735, determinada sin previo acondicionamiento.

EJEMPLO 2

Se policondensan, en la forma descrita en el ejemplo 1, 4.530 g de ϵ -caprolactama, 522 g de ácido ϵ -aminocaproico, 400 g (15 % en peso) de polietileno y 120 g (2 % en peso) de copolímero de etileno/ácido acrílico. El producto tiene una viscosidad relativa en solución de 3,1 y una resistencia al impacto con entalladura de 41 kJ/m² según DIN 53 735. La resistencia al impacto con entalladura fue ensayada en muestras de éste producto sin previo acondicionamiento.

EJEMPLO 3

Se policondensan, en la forma descrita en el ejemplo 1, 4.400 g de ϵ -caprolactama, 522 g de ácido ϵ -aminocaproico, 550 g (10 % en peso) de polietileno y 110 g

(2 % en peso) de copolímeros de etileno/ácido acrílico. Con una viscosidad relativa en solución de 3,6, el producto posee una resistencia al impacto con entalladura de 32 kJ/m². La resistencia al impacto con entalladura fué ensayada en muestras de este producto sin previo acondicionamiento.

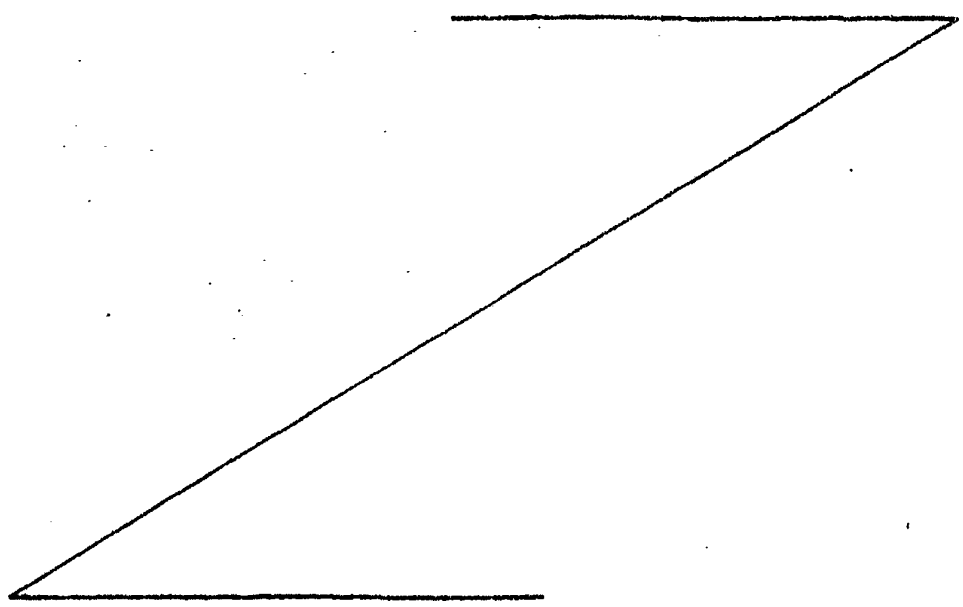
5

En un producto comparativo, preparado por un método análogo al de los ejemplos 1 a 3, a partir de 7 % en peso de polietileno y 3 % en peso de copolímeros de etileno/ácido acrílico, empleando como polietileno un producto con un índice de fusión de 6,5 g/10 minutos (MFI 190/2,16), se encontró, después de procesarse a productos moldeados, que tenía una resistencia al impacto con entalladura de solo 8,1 kJ/m² en estado no acondicionado.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento de obtención de composiciones poliamídicas de resistencia al impacto mejorada, compuestas de (A) 3 a 30 % en peso de un polietileno con un índice de fusión superior a 15 g/10 minutos; (B) un copolímero de injerto de 0,3 a 5 % en peso de un copolímero de etileno/ácido (met)acrílico como sustrato de injerto y unidades polimerizadas e injertadas de ξ -caprolactama; y (C) una poli- ξ -caprolactama, en la cual las cantidades de policaprolactama injertada y sin injertar asciende a 65-96,7 % en peso; caracterizado porque comprende polimerizar hidrolíticamente ξ -caprolactama a temperaturas entre 180 y 300^oC, en presencia del polietileno y del copolímero.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polietileno tiene un índice de fusión de 17 a 22 g/10 minutos.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de injerto (B) contiene de 1 a 10 moles % de ácido (met)acrílico.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la ξ -caprolactama se polimeriza hidrolíticamente en presencia del copolímero y a continuación se mezcla en la extrusionadora con el polietileno.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polietileno, el copolímero de ácido etilen(met)acrílico y poli- ξ -caprolactama se homogenizan en una extrusionadora de doble árbol.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque parte del ácido (met)acrílico se encuentra en forma de su sal sódica.

7.- Procedimiento de obtención de composiciones poliamídicas de resistencia al impacto mejorada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 30 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GÓMEZ ACEBO Y MOYER

Por Firmado: L. Gascón Fernández

