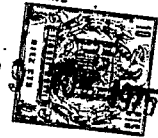


442790



PATENTE DE INVENCION

O. Z. 30 976.

16 DIC. 1976

COMERCIAL

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS MOLDEABLES POLIAMIDICAS TERMOPLASTICAS.

Int. CI: COYL

*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

-----

La invención se refiere a un procedimiento para preparar masas moldeables de poliamida, termoplásticas, con tenacidad al impacto elevada, especialmente también a temperaturas bajas.

5

La tenacidad al impacto de los cuerpos conformados de materiales sintéticos de poliamida depende considerable-



mente del contenido en agua de los cuerpos conformados. En estado anhidro, por ejemplo, después de la obtención de los cuerpos conformados por colada por inyección, especialmente las masas de colada por inyección de poliamida de fácil fluidez con pesos moleculares medios y de entre éstos, a su vez, los cuerpos conformados obtenidos de poliamidas altamente cristalinas son relativamente sensibles a las sollicitudes de impacto. Por esta razón se desean materiales sintéticos de poliamida de fácil fluidez, de rápida elaboración con buena estabilidad al envejecimiento, de los cuales se puedan fabricar cuerpos conformados, que en estado seco tengan una mayor tenacidad al impacto. Aquí no se deben de empeorar en mayor escala las demás propiedades mecánicas, tales como módulo de elasticidad, tensión al alargamiento y resistencia a la rotura.

Objeto de la invención son masas moldeables termoplásticas de mayor tenacidad al impacto, que se caracterizan porque se componen de

- A) 100 partes en peso de una poliamida con una viscosidad relativa de 2,3 a 3,0, medido al 1 % en ácido sulfúrico concentrado a 25°C, y
- B) 0,5 a 35 partes en peso de un polímero de injerto de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de vinilo y 0,5 a 10 % en peso, referido al copolímero, de ácidos carboxílicos insaturados polimerizables o ésteres de ácido carboxílico insaturados polimerizables y/o 0,5 a 35 partes en peso de un polímero de injerto de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-acrilato y 0,5 a 10 % en peso, referido al copolímero, de ácidos carboxílicos insaturados polimerizables o ésteres de ácido carboxílico insaturados polimerizables así como



C) en caso dado, 10 a 80 partes en peso de materiales de carga.

5 El hecho de que los polímeros de injerto especiales le den a las masas moldeables de poliamida propiedades excelentemente ventajosas, es sorprendente para el especialista y no se podía prever en forma alguna.

10 Poliamidas en el sentido de la invención como componente A son los policondensados lineales de lactamas con 6 a 12 átomos de carbono o bien los policondensados usuales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, tales como 5,6-, 6,6-, 6,8-, 6,9-, 6,10-, 6,12-, 8,8-, 12,12-poliamida, policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico con diaminas, tales como hexametilendiamina, octametilendiamina, policondensados de productos de partida aralifáticos, tales como m- y p-xililendiaminas y ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, policondensados a base de productos de partida alicíclicos, tales como ácido ciclohexandicarboxílico, ácido ciclohexandiacético, 4,4-diamino-diciclohexilpropano.

20 Característica esencial de las nuevas masas moldeables es su contenido en el componente B de un polímero de injerto de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de vinilo y ácidos carboxílicos insaturados polimerizables o ésteres de ácido carboxílico insaturados polimerizables y/o de un polímero de injerto de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de ácido acrílico y ácidos carboxílicos insaturados polimerizables o ésteres de ácido carboxílico insaturados polimerizables.  $\alpha$ -olefinas en el sentido de la invención son principalmente etileno y propeno (1). Como éster de vinilo entran, para los fines de la invención, especialmente en consideración acetato de vinilo y

25

30



propionato de vinilo, solos, o en combinación entre sí. Como ácidos carboxílicos se emplean especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico. Como éster de ácido acrílico entran aquí especialmente en consideración los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes con 1 a 18 átomos de carbono. La obtención de los polímeros de injerto empleados según la presente invención se explica a continuación y en los ejemplos a y b.

Los polímeros de injerto homogéneos sin formación de homopolímero de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de ácido acrílico con ácidos carboxílicos insaturados polimerizables o ésteres de ácido carboxílico insaturados polimerizables se obtienen, por ejemplo, si cuerpos conformados de copolímeros de etileno-éster de vinilo, por ejemplo, granulado con ácidos carboxílicos insaturados polimerizables, líquidos o bien sus ésteres, que contienen disueltos iniciadores radicales, se mezclan hasta que, por difusión, los ácidos carboxílicos se hayan repartido homogéneamente en los cuerpos conformados. A continuación se calienta esta mezcla por encima del punto de plastificación en una extrusionadora, empleándose extrusionadora y tornillos que introduzcan menos del 50 % del calor necesario por calor de cizallamiento. Los iniciadores radicales necesarios se disuelven en cantidades de un 0,002 a 0,5 % en peso, referido al copolímero, en los ácidos o bien ésteres monómeros y se aplica sobre los cuerpos conformados. Los iniciadores radicales son aquí todos los peróxidos usuales, tales como peróxido dibenzóilico, peróxido dicumílico y peróxido di-terc.butílico, así como los compuestos azóicos.

Para la obtención de los polímeros de injerto se mezclan, por ejemplo, cuerpos conformados de copolímeros, por



ejemplo, granulados, tal y como se obtienen en la obtención de los copolímeros por una confección, a temperatura ambiente con los ácidos carboxílicos o bien ésteres o los iniciadores radicales, y después de un tiempo de residencia de 2 a 5 10 horas se calienta en una extrusidora. El tiempo de residencia después de la mezcla depende de la cantidad de comonomeros en el copolímero y de la cantidad del ácido carboxílico o bien éster de ácido carboxílico. Con una elevada proporción en comonomeros y con cantidades de ácido carboxílico bajas puede ser bajo el tiempo de residencia. El tiempo de residencia deberá permitir una distribución homogénea del ácido carboxílico y/o del éster del ácido carboxílico y del iniciador en el polímero. Esta es esencial para el aspecto del polímero de injerto. Cuando la mezcla se funde en una extrusidora 10 bajo condiciones mecánicas benignas, se injertará el ácido carboxílico sobre el copolímero. Aquí es importante que por el tornillo sinfín se aplique el menor cizallamiento posible en el polímero. El calor necesario deberá introducirse principalmente por calentamiento desde el exterior. Han demostrado ser ventajosos los tornillos sinfín de igual profundidad de paso, los así llamados tornillos de transporte, es decir, los tornillos tal y como se emplean para la mezcla de caucho o aquéllos con reducida progresión del núcleo. El número de revoluciones de los tornillos deberá ser lo más pequeño 15 posible.

Como materiales de carga C) de efecto reforzador, que, en caso dado, pueden estar presentes en las masas moldeables de la presente invención, entran en consideración aquellas, con las cuales se aumenta la rigidez de las poliamidas. Tienen aquí preferencia los materiales fibrosos, especialmente 20 30



te las fibras de vidrio del así llamado vidrio E, pobre en  
alcali. La proporción longitud-espesor deberá ser aquí ventu-  
josamente superior a 30 : 1. Pero también se pueden emplear  
materiales de carga no fibrosos, así como las caolinas de ori-  
5 gen natural y las caolinas calcinadas. Las fibras de vidrio  
adecuadas tienen diámetros de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente 8 a  
15  $\mu\text{m}$ , se pueden emplear como rovings o seda de vidrio corta-  
da y están dotadas con sistemas de alisamiento adecuados, por  
ejemplo, a base de poliéster o poliepóxido.

10 También los demás materiales de carga adecuados es-  
tarán dotados convenientemente de facilitadores de la adhe-  
sión. La incorporación de las fibras de vidrio se efectúa,  
por ejemplo, sobre extrusionadoras adecuadas, tal y como se  
describe en la patente US 3 304 282.

15 La obtención de las masas moldeables de poliamida  
termoplásticas según la presente invención se efectúa según  
los procedimientos usuales para la elaboración de fusiones,  
tal y como se describen, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch,  
tomo VI, poliamidas, München, 1966.

20 Las masas de moldeo de poliamida de la presente in-  
vención pueden contener además aditivos inhibidores de la in-  
flamación a base de, por ejemplo, fósforo rojo elemental,  
compuestos de fósforo, compuestos de halógeno-antimonio y  
nitrógeno, óxidos de hierro, óxido de cinc, carbonato de cal-  
25 cio, además, también colorantes y pigmentos colorantes, esta-  
bilizadores contra daños térmicos, termooxidativos y rayos  
ultravioleta, ceras, agentes auxiliares lubricantes y de la  
elaboración, que permitan una extrusión y colada por inyec-  
ción libre de perturbaciones así como antiestáticos.



Principio de la obtención de los polímeros de injerto (componente B)

5 Ejemplo a: 100 partes de un copolímero en forma de granulado de 88 partes de etileno y 12 partes de acetato de vinilo con un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 6 y 3 partes de ácido acrílico, que contiene disueltas 0,03 partes de peróxido dibenzoílico, se mezclan durante 10 minutos. El granulado está totalmente seco. Después de un tiempo de residencia de 4 horas se funde en una extrusora con un tornillo sinfín de 10 igual profundidad de paso y una longitud del tornillo de 27 D bajo una velocidad de 12 rpm y se mantiene una temperatura de 140°C. Por encima de la recepción de energía se determinó un calor de cizallamiento inferior a un 30 %. Se obtiene un producto con un índice de acidez de 32.

15 Ejemplo b: 100 partes de un copolímero en forma de granulado de 80 partes de etileno y 20 partes de n-butilacrilato con un índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 18, un punto de plastificación de 102°C y 4 partes de ácido acrílico, que contienen disueltos 0,04 partes de peróxido dibenzoílico, se mezclan durante 20 rante 15 minutos. Después de un tiempo de residencia de 2 horas se calienta el granulado dotado bajo exclusión de aire en un tubo a 80°C y se mantiene durante 5 horas a esta temperatura. Se obtiene un producto con un índice de acidez de 30,9.

Obtención de las masas moldeables de poliamida termoplásticas

25 Ejemplos 1 a 3

4000 g de una poliamida 6 del valor K 72 (medido según el método de H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932),



página 58, en solución al 1 % en ácido sulfúrico concentrado),  
0,05 % en peso de talco y 444 g de un polímero de injerto B  
se mezclan íntimamente en un mezclador de flúidos a temperatu  
ra ambiente. A continuación se fundió la mezcla en un extru-  
sionador de dos árboles calentado a 260°C (tipo ZDSK 28 de  
5 la firma Werner y Pfleiderer, Stuttgart). La mezcla extrusio-  
nada se granuló, se secó y en una máquina de colada por inyec-  
ción se elaboró a cuerpos de ensayo a una temperatura de in-  
yección de 240°C. Los cuerpos inyectados se comprobaron en  
10 seco en estado recién inyectado. La tensión de alargamiento  
en  $[\text{kp/cm}^{-2}]$  y la resistencia a la rotura en  $[\text{kp/cm}^{-2}]$  se de-  
terminaron según DIN 53455, el módulo de elasticidad en  
 $[\text{N mm}^{-2}]$  según DIN 53457 y el trabajo de daños ( $W_{50}$ ) en  $[\text{Nm}]$   
en discos redondos 2 x 60 mm según borrador DIN 53443.

15 Ejemplo comparativo 1

4 kg de una poliamida 6 del valor K 72 (medido se-  
gún el método de H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932),  
página 58, en solución al 1 % en ácido sulfúrico concentrado)  
y 0,05 % en peso de talco se mezclaron íntimamente en un mez-  
20 clador de flúidos a temperatura ambiente. A continuación se  
procedió como descrito en los ejemplos 1 a 3.



Ejemplo	Polímero de injerto B Copolímero	Componente de injerto [% en peso]	Color de la pieza	Tensión de alargamiento [kp/cm <sup>2</sup> ]	Resistencia a la rotura [kp/cm <sup>2</sup> ]	Módulo de elasticidad [N/mm <sup>2</sup> ]	Trabajo de daños W <sub>50</sub> [Nm]
Ejemplo comparati- vo 1	-	-	claro	800	852	3400	12,8
1	etileno-aceta- to de vinilo (33 % en peso)	4 ácido acrí- lico	blanco	695	487	3040	46,3
2	etileno-aceta- to de vinilo (33 % en peso)	30 metacri- lo de metacri- lo	blanco	651	475	3000	30
3	etileno-ácrida- to de n-butilo (15 % en peso)	4 ácido acrí- lico	blanco	689	478	2650	40

Ejemplo	Polímero de injerto B Copolímero	Componente de injerto [% en peso]	Color de la pieza	Tensión de alar- gamiento [kp/cm <sup>2</sup> ]	Resiste a la ro ra [kp/cm <sup>2</sup> ]
Ejemplo comparati vo 1	-	-	claro	800	850
1	etileno-aceta to de vinilo (33 % en peso)	4 ácido acrí lico	blanco	696	480
2	etileno-aceta to de vinilo (33 % en peso)	30 metacrilá to de metacri lo	blanco	651	470
3	etileno-ácrida to de n-butilo (15 % en peso)	4 ácido acrí- lico	blanco	689	470

9-

ión lar- ento cm <sup>2</sup>	Resistencia a la rotu- ra [kp/cm <sup>2</sup> ]	Módulo de elasticidad [N/mm <sup>2</sup> ]	Trabajo de daños W <sub>50</sub> [Nm]
--	--	--	---

---

0	852	3400	12,8
6	487	3040	46,3
11	475	3000	30
19	478	2650	40





Ejemplos 4 a 6

5 4000 g de una poliamida 6 del valor K 72, que co-  
tenía 24 % en peso de fibras de vidrio se mezcló íntimamente  
con 333 g de un polímero de injerto B en un mezclador de flúí-  
dos a temperatura ambiente. A continuación se fundió la mez-  
cla en una extrusionadora de dos árboles calentada a 270°C  
(tipo ZDSK 28 de la firma Werner y Pfleiderer, Stuttgart). La  
mezcla extrusionada se granuló, se secó y se elaboró en una  
10 máquina de colada por inyección a una temperatura de inyección  
de 240°C a cuerpos de ensayo. Los cuerpos de ensayo se compro-  
baron seco en estado recién inyectado. La resistencia a la ro-  
tura en  $[\text{kp}/\text{cm}^{-2}]$  se determinó según DIN 53455, el módulo de  
elasticidad en  $[\text{N}/\text{mm}^{-2}]$  según DIN 53457 y el trabajo de daños  
( $W_{50}$ ) en  $[\text{Nm}]$  en discos redondos de 2 x 60 mm según el borra-  
15 dor DIN 53443.

Ejemplo comparativo 2

20 4 kg de una poliamida 6 del valor K, que contenía  
24 % en peso de fibras de vidrio, se fundió en una extrusio-  
nadora de dos árboles calentada a 270°C (tipo ZDSK 28 de la  
firma Werner y Pfleiderer, Stuttgart). La mezcla extrusionada  
se granuló, se secó y se elaboró en una máquina de colada por  
inyección a una temperatura de 240°C a cuerpos de ensayo. La  
comprobación se efectuó como en los ejemplos 4 a 6.

Los resultados están resumidos en la tabla 2.



Ejemplo	Copolímero	Polímero de injerto B Componente de injerto [% en peso]	Color de la pieza	Tensión de alargamiento [kg/cm <sup>2</sup> ]	Módulo de elasticidad [N/mm <sup>2</sup> ]	Trabajo de daños W <sub>50</sub> [Nm]
Ejemplo comparati- vo 2	-	-	casi in- coloro	1662	3440	0,56
4	etileno-ace- tato de vinil- o(33 % en pe- so)	4 ácido acrí- lico	casi in- coloro	1301	7230	1,7
5	etileno-ace- tato de vinil- o(33 % en pe- so)	30 metacrilato de metilo	casi in- coloro	1253	7190	1,47
6	etileno-acri- lato de n-but- ilo(15 % en peso)	4 ácido acrí- lico	casi in- coloro	1286	7230	1,47

Ejemplo	Polímero de injerto B Copolímero	Componente de injerto [% en peso]	Color de la pieza	Tensión de alar- gamiento [kp/cm <sup>2</sup> ]	Mód ulo [N/
Ejemplo comparati vo 2	-	-	casi in- coloro	1662	8440
4	etileno-ace- tato de vini- lo(33 % en pe- so)	4 ácido acrí- lico	casi in- coloro	1301	7230
5	etileno-ace- tato de vini- lo(33 % en pe- so)	30 metacrila- to de metilo	casi in- coloro	1253	7190
6	etileno-acri- lato de n-bu- tilo(15 % en peso)	4 ácido acrí- lico	casi in- coloro	1286	7230

11-



ión  
lar-  
ento  
cm<sup>2</sup>

Módulo de  
elasticidad  
[N/mm<sup>2</sup>]

Trabajo de  
daños  
W<sub>50</sub> [Nm]

---

2	8440	0,56
1	7230	1,7
3	7190	1,47
5	7230	1,47



N O T A.-

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas,  
son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no  
alteren su principio fundamental. También se hace constar  
que el invento corresponde a una solicitud presentada en  
Alemania, bajo el No. P 24 54 770.4 de fecha 19 de Noviembre  
de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-  
ceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que  
constituye la esencia del referido invento y, por lo que se  
solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
10            PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS MOLDEABLES POLIAMIDICAS  
TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo siguiente:

15            1.- Procedimiento para preparar masas moldeables  
poliamídicas termoplásticas, de alta tenacidad, caracteriza-  
do porque comprende mezclar:

20            A) 100 partes en peso de una poliamida con una viscosidad  
relativa de 2,3 0 a 3,60, medido al 1 % en ácido sulfúrico  
concentrado y

25            B) 0,5 a 35 partes en peso de un polímero de injerto de co-  
polímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de vinilo y 0,5 a 10 % en peso,  
referido al copolímero, de ácidos carboxílicos insaturados  
polimerizables y/o ésteres de ácido carboxílico insaturados  
polimerizables y/o 0,5 a 25 partes en peso de un polímero de  
injerto de copolímeros de  $\alpha$ -olefina-éster de ácido acrílico  
y 0,5 a 10 % en peso, referido al copolímero, de ácidos car-  
boxílicos insaturados polimerizables y/o ésteres de ácido  
carboxílico insaturados polimerizables, así como

30            C) en caso dado, 10 a 80 partes en peso de materiales de car



ga, así como

D) en caso dado, otros aditivos mejoradores de las propiedades.

5

2.- Procedimiento para preparar masas moldeables poliamídicas termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid,

19 NOV. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GONZALEZ ACEVEDO Y CIBNET

Por el Firmado: L. García Escobedo