

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES 11 21 22	NUMERO	456.979	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION		

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 12 011.6	20.3.76	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29F, 008L	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS DE MOLDEO TERMOPLASTICAS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
72 INVENTOR (ES)
Rolf-Volker Meyer., Rolf Dhein
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros a base de poliamida, que presentan una alta resistencia al impacto.

5 La resistencia al impacto de los cuerpos conformados de materiales sintéticos de poliamida depende considerablemente del contenido de agua de las piezas conformadas. En estado an-
hídrico, por ejemplo, después de la preparación de los cuerpos conformados por colada por inyección, son los cuerpos conformados
10 obtenidos de masas de inyección de poliamida de ligera fluidez con un peso molecular medio y de entre éstas, a su vez, las poliamidas altamente cristalinas, relativamente sensibles a las sollicitudes de impacto. Existía, por lo tanto, una necesidad
hacia materiales sintéticos de poliamida de ligera fluidez y rápida procesabilidad, de los cuales se pudiesen obtener cuerpos
15 conformados, que en estado seco tuviesen una resistencia al impacto más alta. En especial son de interés aquellas poliamidas que presentan una alta resistencia a la tracción, alta estabilidad térmica, buena estabilidad contra los disolventes y fácil
procesabilidad combinado con alta resistencia al impacto y flexi-
20 xibilidad.

Ya se conocen distintos procedimientos para aumentar la resistencia y la flexibilidad de las poliamidas, por ejemplo, el mezclado de plastificantes de bajo peso molecular en las poliamidas. Desgraciadamente esto no representa una solución
25 satisfactoria del problema por un número de razones. La mayoría de los plastificantes adecuados para los materiales sintéticos no son suficientemente compatibles con poliamidas y bien se disgregan durante el procesamiento o presentan una tendencia a exudar. Los plastificantes compatibles, que forman verdaderas solu-
30 ciones con las poliamidas, empeoran en la mayoría de los casos

las buenas propiedades mecánicas de las poliamidas. Si bien las sustancias altamente polares de bajo peso molecular, tales como agua o dimetilformamida tienen un efecto plastificante fuerte, éstas sólo se pueden incorporar después de la preparación de los
5 cuerpos conformados de poliamida, ya que en la elaboración del granulado de poliamida correspondientemente tratado en forma previa, debido a los puntos de ebullición relativamente bajos de estos plastificantes, se formarían cuerpos conformados llenos de burbujas.

10 Este procedimiento es, además, generalmente lento y costoso y no resulta adecuado para la producción de piezas moldeadas de pared gruesa debido a la distribución irregular de los plastificantes en las piezas conformadas.

15 Además, estos plastificantes migran de nuevo de la poliamida en parte debido a su presión de vapor relativamente alta.

Según otros procedimientos, la resistencia al impacto de las poliamidas se mejora mediante la adición de sustancias polímeras, tales como polietileno y copolímeros de acetato de
20 vinilo y etileno. La obtención de tales mezclas implica un amasamiento extremadamente intenso. Sin embargo, durante el ulterior procesamiento se presenta una disgregación, por ejemplo, durante la inyección en moldes. Las piezas conformadas obtenidas de las mezclas de este tipo presentan una pronunciada fractura
25 blanca. Según otro procedimiento se eleva la flexibilidad de las poliamidas mediante incorporación de polietilenos conteniendo grupos ácidos, por ejemplo, copolímeros de etileno y ácidos insaturados o con polietileno injertado con ácidos insaturados. Tales mezclas son, en efecto, más finamente dispersas y presen-
30 tan bajo solicitud una rotura blanca mucho más reducida que las

mezclas arriba descritas. Sin embargo, independientemente de una resistencia y flexibilidad algo mejorada, presentan unas propiedades mecánicas considerablemente peores, tales como, por ejemplo, módulo de elasticidad, resistencia a la tracción, dureza, rigidez, que los compuestos de moldeo de poliamida sin mezclar. Además, los componentes de polietileno llevando grupos ácidos son de más difícil obtención en comparación a las poliolefinas con grupos neutros.

En otro procedimiento conocido, por lo tanto, los copolímeros de etileno y los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes terciarios son empleados para elevar la flexibilidad de las poliamidas.

Estos copolímeros especiales, sin embargo, debido a sus valores r desfavorables, sólo se pueden obtener mediante procedimientos de polimerización costosos. La reducida termoestabilidad obliga, además, en la obtención de las mezclas con poliamidas, a emplear extrusionadoras con piezas de ventilación para retirar las olefinas, que se liberan bajo las condiciones de reacción.

A pesar de numerosos esfuerzos efectuados, no ha sido hasta ahora posible obtener composiciones de moldeo de poliamida de componentes fácilmente accesibles, que presenten una flexibilidad y resistencia mejorada en comparación con las poliamidas no modificadas.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se obtienen masas de moldeo resistentes al impacto, termoplásticas, de poliamidas y polímeros de olefina, que no presentan las desventajas arriba mencionadas, si las poliamidas se mezclan con polietilenos, que en principio son incompatibles entre sí, empleando simultáneamente reducidas cantidades de un tercer compo-

nente de efecto emulsionante a base de un copolímero fácilmente accesible conteniendo grupos polares, tales como, por ejemplo, de una resina acrílica.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas altamente resistentes al impacto, compuestas esencialmente de

- 1) de 60 a 93 partes en peso, preferentemente de 80 a 90 partes en peso de una poliamida;
- 10 2) de 6 a 30 partes en peso, preferentemente de 8 a 20 partes en peso de un polietileno; y
- 3) de 1 a 20 partes en peso, preferentemente de 2 a 10 partes en peso de un copolímero compuesto de
 - 15 a) 30 - 85 partes en peso de como mínimo un compuesto de vinilo aromático teniendo de 8 a 10 átomos de carbono, de c) 1-20 partes en peso de un ácido mono- y/o di-carboxílico α, β -insaturado, o de un anhídrido del mismo, pudiendo los grupos ácido libres estar, en caso dado, neutralizados por mono- y/o poli-aminas, preferentemente por amoníaco, y de 14,9 - 50 partes en peso de un éster del ácido mono- y/o di-carboxílico arriba mencionado, ascendiendo la suma de los componentes 1, 2 y 3 a 100 partes en peso y la suma de a) - c) siendo siempre de 100 partes en peso.

25 Poliamidas, en el sentido de la invención, son policondensados lineales de lactamas con 6 - 12 átomos de carbono o bien los policondensados usuales de diaminas y ácidos dicarboxílicos, tales como 6,6-, 6,8-, 6,9-, 6,10-, 6,12-, 8,8-, y 12,12-poli-
30 amidas, o policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico con diaminas, tales como hexametildiaminas, octametildiamina, de productos de partida aralifáticos, tales como m- y p-xililendiaminas y áci

do adípico, ácido subérico, ácido sebácico, policondensados a base de productos de partida alicíclicos, tales como ácido ciclohexandicarboxílico, ácido ciclohexandiacético, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina.

5 Asimismo es posible emplear mezclas de las poliamidas arriba mencionadas o las copoliamidas obtenibles de los monómeros arriba indicados.

 Preferentemente se emplean poliamidas alifáticas, especialmente poliamida-6 y poliamida-6,6.

10 El componente polietileno es preferentemente un polietileno teniendo un índice de fusión de 10 g/10 min (medido a 190°C), especialmente un polietileno teniendo un índice de fusión de 15 a 25 g/10 min, medido según DIN 53 735.

15 El tercer componente, que mejora la compatibilidad entre las poliamidas y el polietileno, es un copolímero obtenido por procedimientos convencionales y consiste de un compuesto de vinilo aromático, tal como estireno, α -metilestireno, un ácido monocarboxílico α, β -insaturado teniendo de 3 a 6 átomos de carbono, tales como ácido (met)acrílico, ácido crotónico, 20 ácido itacónico, y/o un ácido dicarboxílico teniendo como mínimo 4 átomos de carbono, tales como ácido maléico, ácido fumárico, y un éster alifático de los ácidos mono- o di-carboxílicos arriba mencionados con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, tales como los ésteres de metilo, etilo, propilo, i-propilo, 25 butilo, i-butilo, i-octilo, de los ácidos mono- o di-carboxílicos arriba mencionados. Para la neutralización de los grupos carboxílicos de los copolímeros 3) se emplean amoníaco o mono- o poliaminas alifáticas, preferentemente diaminas, con C₁-C₆, tales como metil-, etil-, isopropil-amina, dietil-, diisopropil- 30 amina, etil- o hexametilendiamina.

Como tercer componente se da preferencia al empleo de un copolímero de

- a) 30 a 85 partes en peso, preferentemente 40 a 79 partes en peso de estireno,
- 5 b) de 14,9 a 50 partes en peso, preferentemente de 20 a 50 partes en peso de un éster de un ácido monocarboxílico α, β -insaturado, o de un mono- o diéster de un ácido dicarboxílico, teniendo preferentemente 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, y
- 10 c) de 1 a 20 partes en peso, preferentemente de 5 a 15 partes en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -insaturado; ascendiendo la suma total de los componentes a 100 partes en peso.

Copolímeros especialmente preferentes son los copolímeros de estireno, que son solubles en disolventes orgánicos, tales como acetona y acetato de etilo, y que se componen de:

- a) de 40 a 79 partes en peso de estireno,
- b) de 40 a 20 partes en peso de éster de n-butilo de ácido (met)acrílico, y
- 20 c) de 20 a 1 parte en peso de ácido (met)acrílico, estando los grupos ácidos en caso dado neutralizados y siendo la suma total de los componentes a) a c) de 100 partes en peso.

Los copolímeros tienen preferentemente viscosidades intrínsecas de 0,1 a 1,6 dl/g, preferentemente de 0,6 a 1,2 dl/g, medido a 25°C en tetrahidrofurano. Sus índices de acidez se encuentran en el margen de 66 a 125 mg/g de KOH, preferentemente en la zona de 85 a 117 mg/g de KOH. Tienen una temperatura de transición de cristal en la zona de 40 a 80°C.

Los componentes de partida se mezclan a temperatura

superior al punto de fusión de la poliamida empleada, ventajosamente a temperaturas en la zona de 200 a 320°C, y más especialmente a temperaturas en la zona de 260 a 290°C.

5 Los dispositivos, en los cuales se pueden obtener las composiciones de moldeo según la presente invención, son máquinas de tornillo convencionales, por ejemplo, tanto máquinas con tornillos sencillos, como también aquellas con tornillos dobles. Se emplean con preferencia las extrusionadoras de doble tornillo.

10 Sin embargo, también es posible emplear otras máquinas mezcladoras del tipo que son adecuadas para la plastificación de materiales sintéticos.

15 Adicionalmente a los componentes de poliolefina y los copolímeros, también se pueden incorporar estabilizadores, agentes desmoldeadores, lubricantes, aceleradores de la cristalización, plastificantes, pigmentos, tintes y materiales de carga, tales como fibras de vidrio o amianto.

20 Según la presente invención es posible producir mezclas de polímero, donde los componentes principales básicamente incompatibles de la mezcla se presentan en distribución particularmente fina en virtud del efecto emulsionante destacado del tercer componente.

25 Los monohilos y otros cuerpos conformados producidos de las mezclas de polímero de este tipo no presentan ningún signo de fractura blanca al ser rotas o cortadas, ni tampoco signos de desintegración. Adicionalmente, tienen una superficie extremadamente buena en comparación con las piezas conformadas de mezclas de poliamida-poliolefina conocidas. Asimismo tienen una capacidad de absorción de agua reducida, y una solubilidad reducida o esponjabilidad en disolventes convencionales en comparación

30

con las piezas conformadas a base de poliamidas y presentan, así mismo, una mayor resistencia al impacto al secar, en dependencia de la concentración del componente de poliolefina. Los compuestos de moldeo son adecuados para moldeo por extrusión e inyección para la obtención de piezas conformadas y artículos conformados, tales como carcasas, paneles, láminas, filamentos, cintas y tubos.

Ejemplo 1

88 partes en peso de una poliamida-6 con una viscosidad relativa de 3,0, medido en una solución al 1 % en m-cresol a 25°C en un viscosímetro de Ubbelohde, y teniendo una resistencia al impacto en pieza entallada de 3 - 4 KJ/m², determinado según DIN 53453, 10 partes en peso de un polietileno con un índice de fusión de 15 a 25 g/10 minutos y 2 partes en peso de un copolímero de un 59 % de estireno, 29 % de n-butilacrilato, 12 % de ácido acrílico (viscosidad intrínseca en tetrahidrofurano: aproximadamente 1,0, índice de acidez: 94) se mezclan durante 5 minutos en un mezclador. La mezcla de los componentes así obtenida se amasa y extruye en una extrusionadora de tornillos gemelos del tipo ZSK 53 a 90 rpm/260°C, la fusión obtenida se hila en un baño de agua, se granula y después se seca en vacío a 80°C hasta un contenido en agua de un 0,05 % en peso. Basado en su componente poliamida, el producto tiene una viscosidad relativa de 3,2, medido en una solución al 1 % en m-cresol a 25°C en un viscosímetro de Ubbelohde.

Cuerpos de muestra recién inyectados presentan un alto nivel de homogeneidad en ensayos de flexión alternante, y tienen una resistencia al impacto en pieza entallada de 12 KJ/m², medido según DIN 53 453.

Ejemplos 2 a 11

En la tabla a continuación figuran 4 ejemplos comparativos basados en el procedimiento descrito en el ejemplo 1. En cada caso, el polietileno se empleó en una cantidad de 10 partes en peso, completándose la poliamida con el tercer compo-
5 nente en cada caso a 100 partes en peso.

Ejemplo Nº	Característica del 3 ^{er} componente			Neutralización con
	estireno [%]	n-butilacrilato [%]	ácido acrí- lico [%]	
2	60	38	2	-
3	59	36	5	-
4	59	36	5	NH ₃
5	59	36	5	etilendiamina
6	58	30	12	-
7	58	30	12	NH ₃
8	59	36	5	-
9	59	36	5	NH ₃
10	58	30	12	-
11	58	30	12	NH ₃
A(x)	60	40	-	-
B(x)	60	40	-	-
D(x)	59	36	5	Na
C(x) (xx)	58	30	12	-

(x) = Ejemplos comparativos

(xx) = sin polietileno

Cantidad
[partes en peso]
del tercer componente

Homogeneidad

Resistencia al impaco
to en pieza entallada
[KJ/m²]

3	buena	9,5
3	buena	8,9
3	muy buena	8,6
3	buena	8,7
3	muy buena	12,1
3	buena	9,8
5	buena	9,5
5	buena	9,2
10	muy buena	12,5
10	buena	10,6
3	muy pobre	4,9
10	muy pobre	6,1
3	satisfactoria	8,2
10	muy buena	3,5

Ejemplo 12

Contrario al ejemplo 1, para este ejemplo se emplea una poliamida-6 con una viscosidad relativa de 4,0, medido según el ejemplo 1. Los componentes mezclados en la misma forma como descrito en el ejemplo 1, se extruyeron a 290°C. El producto tiene una viscosidad relativa de aproximadamente 4,2 determinado conforme con el ejemplo 1. Cuerpos de ensayo recién inyectados presentan excelente homogeneidad en ensayos de flexión alternos y tienen una resistencia al impacto en pieza entallada de 22 KJ/m² (DIN 53 453).

Ejemplos 13 a 14

Contrario al ejemplo 1, se amasa y extruye la misma mezcla de ensayo en una extrusora de un solo árbol del tipo ZEK 32 a 90 rpm, 120 rpm y 150 rpm.

Los productos obtenidos tienen una viscosidad relativa de 3,1, determinado según el ejemplo 1, presentan buena homogeneidad en ensayos de flexión alternantes y tienen una resistencia al impacto en pieza entallada de 11 a 12 KJ/m², medido según DIN 53 453.

Ejemplo 15

88 partes en peso de una poliamida-6,6 teniendo una viscosidad relativa de 2,9, medido según el ejemplo 1, se procesan como en el ejemplo 1 con un 10 % de un polietileno, que tiene un índice de fusión de 15 a 25 g/10 min y 2 partes en peso de un copolímero de un 59 % de estireno, 29 % de n-butilacrilato y 12 % de ácido acrílico (viscosidad intrínseca en THF: aproximadamente 1,0).

El producto tiene una viscosidad relativa de 3,0, se-

gún se determina conforme al ejemplo 1, presenta buena homogeneidad en ensayos de flexión alternante y tiene una resistencia al impacto en pieza entallada de $9,6 \text{ KJ/m}^2$, medido según DIN 53 453.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de masas de molde termoplásticas, resistentes al impacto, caracterizado porque comprende, en una primera etapa, polimerizar una mezcla de 30 a 85 partes en peso de un monómero vinílico aromático, con 1 a 20 partes en peso partes en peso de un ácido mono o dicarboxílico α, β -insaturado o de su anhídrido y con 14,9 a 50 partes en peso de un ester de un ácido mono o dicarboxílico en presencia de un prolongador de cadenas, con auxilio de un iniciador radicalar, efectuándose la polimerización de modo continuo en un reactor de tanque con agitación ideal, durante un tiempo de residencia comprendido entre 10 y 240 minutos y una temperatura comprendida entre 60 y 150°C, hasta un grado de polimerización de 20 a 50% en moles y, en una segunda etapa, se libera en continuo la mezcla de copolímero, que contiene monómeros residuales, por vacío o por boroteo de un gas inerte de dichos monómeros residuales hasta un contenido inferior al 1% en peso, y finalmente, se mezclan de 1 a 20 partes en peso de polímero así obtenido (1) con 1,60 a 93 partes en peso de una poliamida (2) y 2,6 a 30 partes en peso de un polietileno (3) en una extrusora a una temperatura comprendida entre 200 y 320°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la segunda etapa se combinan esencialmente 80 a 90 partes en peso del componente 1), de 8 a 20 partes en peso del componente 2) y de 2 a 10 partes en peso del componente 3), ascendiendo la totalidad de los componentes 1) a 3) a 100 partes en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente 3) se compone de un copolímero de a) 30 - 85 partes en peso de un compuesto de vinilo aromático

co de C_8-C_{10} , de c) 1 - 20 partes en peso de un ácido mono-
y/o dicarboxílico α, β -insaturado o de un anhídrido del mismo
y de 14,9 - 50 partes en peso de un éster de dicho ácido mono-
y/o dicarboxílico, ascendiendo la totalidad de los componentes
5 a 100 partes en peso.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el componente 3) está compuesto de ; a) 30 a 85
partes en peso de estireno; b) 14,9 a 50 partes en peso de un
éster de un ácido mono- y/o dicarboxílico α, β -insaturado, y
10 c) de 1 a 20 partes en peso de un ácido mono- y/o dicarboxíli-
co α, β -insaturado, ascendiendo la totalidad de los compuestos
a) a c) a 100 partes en peso.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-
rizado porque el componente 3) se compone de: 40 a 79 partes
15 en peso del componente a); de 20 a 50 partes en peso del compo-
nente b); y de 5 a 15 partes en peso del componente c).

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracte-
rizado porque el éster del componente b) contiene de 1 a 8
átomos de carbono en la parte alcohol.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque el componente 3) se compone de: a) de 40 a 79
partes en peso de estireno; b) de 40 a 20 partes en peso de
éster n-butílico de ácido (met)acrílico, y; c) de 20 a 1 par-
tes en peso de ácido (met)acrílico, siendo la totalidad de los
25 componentes a a b de 100 partes en peso.

9.- Procedimiento para la obtención de masas de mol-
deo termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

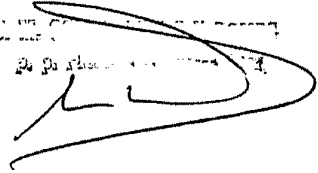
Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

14 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DEUTSCHE BAYER AG
KING OF THE HILL
DEUTSCHE BAYER AG

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be a cursive 'S' or similar character, written over the typed text.A large, stylized handwritten mark or signature in black ink, located in the bottom left corner of the page.