



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 723**

51 Int. Cl.:
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05798636 .6**
96 Fecha de presentación : **22.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1791909**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54 Título: **Compuestos de poliamida de impacto modificado.**

30 Prioridad: **23.09.2004 US 612376 P**
10.06.2005 US 689770 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.05.2011

73 Titular/es: **POLYONE CORPORATION**
33587 Walker Road
Avon Lake, Ohio 44012, US
AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION

72 Inventor/es: **Rogunova, Marina y**
Liang, Ying

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 358 723 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de poliamida de impacto modificado.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a compuestos a base de poliamida a los que se han conferido tenacidad con propiedades equilibradas, tales como alta rigidez, ductilidad, resistencia a los productos químicos y bajo peso específico.

Antecedentes de la invención

10 Se conoce bien la modificación del impacto de polímeros. Por ejemplo, el documento EP-A-1207172 da a conocer un agente modificador de impacto mejorado para combinaciones de poliéster con otros polímeros, incluyendo policarbonato, en el que el agente modificador de impacto en sí mismo es un compuesto de un aditivo de núcleo-cubierta y un copolímero lineal de olefina, acrilato de alquilo, y monómeros de metacrilato de glicidilo. El documento FR-A-2.849.855 da a conocer composiciones termoplásticas de impacto reforzado que comprenden una poliamida, un copolímero tribloque y un elastómero.

15 También se conoce bien el refuerzo de polímeros con organoarcillas (también conocidas como nanoarcillas intercaladas), por ejemplo, se conoce bien el uso de polímeros orgánicos, tales como poliamida, y silicato estratificado exfoliado. Estos materiales compuestos se preparan generalmente mediante (1) un procedimiento de combinación en estado fundido de tratar una arcilla tipo montmorillonita con poliamida en condiciones de mezclado por cizallamiento suficientes para permitir que las capas intercaladas de arcilla se dispersen de manera uniforme dentro de la matriz polimérica o (2) polimerización *in situ* (patente estadounidense n.º 4.472.538) de caprolactama en presencia de la nanoarcilla tratada. Los nanocompuestos de nailon que contienen arcilla exfoliada presentan generalmente características de resistencia mejorada, tales como módulo de flexión, temperatura de termodistorsión y resistencia a la tracción. Sin embargo, aunque la adición de la arcilla mejora la rigidez, también se reduce la escasa resistencia al impacto del nailon.

Sumario de la invención

25 Lo que se necesita es la modificación del impacto para poliamida y compuestos que contienen poliamida. También es deseable incorporar un agente modificador de impacto en compuestos de poliamida de este tipo, siempre que sea necesaria una combinación de alto impacto y alta rigidez, por ejemplo piezas industriales tales como componentes externos de vehículos, aplicaciones para paredes delgadas. Preferiblemente, el compuesto a base de poliamida también contiene partículas de organoarcilla para su refuerzo.

30 Existe una necesidad de producir compuestos a base de poliamida que tengan buenas propiedades de impacto, acabados de superficie lisos, resistencia a la intemperie, resistencia al rayado, resistencia a disolventes, y un equilibrio del módulo de flexión, la temperatura de termodistorsión y las propiedades de impacto.

35 La presente invención proporciona el uso de un agente modificador de impacto que mejora las propiedades de impacto en todas las temperaturas de servicio para poliamidas, compuesto sin comprometer las propiedades del módulo de flexión o la temperatura de termodistorsión. El agente modificador de impacto comprende un copolímero tribloque de una configuración dura-blanda-dura, que le permite responder tanto a condiciones de alta temperatura como de baja temperatura con buenas propiedades de impacto.

40 La presente invención proporciona un compuesto de poliamida, que comprende (a) una poliamida; y (b) un copolímero tribloque de un monómero aromático, un monómero de olefina, y un monómero de (met)acrilato de alquilo; (c) un agente compatibilizante seleccionado de un grupo que consiste en elastómeros termoplásticos, terpolímeros que contienen anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos, y (d) un terpolímero lineal de (a) etileno, (b) un acrilato de alquilo inferior y (c) un monómero que contiene un heterociclo que contiene un átomo de oxígeno.

45 Una característica de los compuestos de la presente invención es las buenas propiedades de impacto a temperaturas de servicio sin comprometer otras propiedades físicas presentes por lo demás, por ejemplo, módulo de flexión, resistencia a la tracción y temperatura de termodistorsión.

50 Una ventaja de los compuestos de la presente invención es que puede usarse un solo compuesto como piezas para una máquina que requiere temperaturas de servicio que oscilan desde aproximadamente -40°C hasta 70°C, aunque determinadas piezas tengan diferentes requisitos de temperatura dentro de ese intervalo. Por ejemplo, en una aplicación de automóvil exterior, la misma pieza puede funcionar de manera previsible a pesar de su uso en Alaska en invierno y Arizona en verano. Además, una pieza diseñada para estar adyacente a una fuente de calor puede funcionar incluso en un ambiente muy frío, por ejemplo, un alojamiento de motor de máquina quitanieves.

Otra ventaja de los compuestos de la presente invención es que el compuesto puede pigmentarse según la elección de diseño del fabricante con un excelente acabado de superficie.

Se darán a conocer otras características y ventajas al tratar las realizaciones a continuación.

Realizaciones de la invenciónPolímeros termoplásticos de los que va a modificarse su impacto

5 Los polímeros termoplásticos pueden ser una o varias poliamidas, (nailons) comprenden polímeros sólidos de alto peso molecular, cristalinos o resinosos, incluyendo copolímeros y terpolímeros que tienen unidades de repetición de amida dentro de la cadena polimérica. Las poliamidas pueden prepararse mediante polimerización de una o más épsilon-lactamas tales como caprolactama, pirrolidona, lauril-lactama y lactama de ácido aminoundecanoico, o aminoácido, o mediante condensación de ácidos dibásicos y diaminas.

10 Ejemplos no limitativos de homopolímeros y copolímeros de poliamidas son policaprolactama (nailon 6), poli(hexametilen-adipamida) (nailon 6,6), poli(hexametilen-sebacamida) (nailon 6,10), poli(ácido 11-aminoundecanoico) (nailon 11), poli(ácido 12-aminododecanoico) (nailon 12) y similares.

La resina de poliamida adecuada para la práctica de la presente invención puede usarse individualmente; como combinaciones de dos o más poliamidas alifáticas; en combinación con resinas que contienen nitrógeno, oxígeno, halógeno, azufre u otros grupos que pueden interaccionar con grupos funcionales aromáticos tales como grupos ácidos o halógeno. La resina de poliamida también puede combinarse con una o más resinas termoplásticas adecuadas.

15 Las resinas termoplásticas adecuadas incluyen resinas seleccionadas del grupo que consiste en poliolefinas, poliimidias, policarbonatos, poliésteres, polisulfonas, polilactonas, poliacetales, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliestireno, resinas de estireno-acrilonitrilo (SAN), resinas de estireno-anhídrido maleico (SMA), policetonas aromáticas (PEEK, PED y PEKK) y mezclas de los mismos.

20 La cantidad del polímero termoplástico en el compuesto puede oscilar desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 95, y preferiblemente desde aproximadamente el 60 hasta aproximadamente el 80 por ciento en peso del compuesto.

Agente modificador de impacto de copolímeros tribloque

25 Los compuestos de la presente invención contienen un agente modificador de impacto, copolímeros tribloque formados por tres cadenas lineales unidas de manera covalente entre sí. Los tres bloques son un monómero aromático, un monómero de olefina y un monómero de (met)acrilato de alquilo.

Tal como se conoce actualmente, los únicos copolímeros tribloque disponibles comercialmente útiles como agentes modificadores de impacto usan estireno.

La contribución relativa del monómero aromático al copolímero tribloque oscila desde el 20 hasta el 55, y preferiblemente desde el 33 hasta el 46 por ciento en peso del copolímero.

30 Ejemplos no limitativos del monómero de olefina son monómeros de alquilo que tienen cuatro átomos de carbono: butileno y butadieno. Se prefiere butadieno debido a su baja temperatura de transición vítrea (-85°C), su estabilidad térmica, y su mejor afinidad con cargas tales como negro de carbón.

La contribución relativa del monómero de olefina al polímero tribloque oscila desde el 7 hasta el 40, y preferiblemente desde el 14 hasta el 33 por ciento en peso.

35 Ejemplos no limitativos del monómero de (met)acrilato de alquilo incluyen metacrilato de terc-butilo y metacrilato de metilo, prefiriéndose metacrilato de metilo sindiotáctico principalmente debido a una alta temperatura de transición vítrea (135°C), mejor miscibilidad con algunos polímeros tales como PC y PVC, y estabilidad térmica aumentada.

40 La contribución relativa del monómero de (met)acrilato de alquilo al copolímero tribloque oscila desde el 20 hasta el 55, y preferiblemente desde el 20 hasta el 33 por ciento en peso.

Copolímeros tribloque de este tipo están disponibles comercialmente tal como la familia de productos de estireno-butadieno-metacrilato de metilo disponibles comercialmente como "SBM" de Arkema Chemicals, Inc. de Filadelfia, PA. Puede encontrarse información adicional sobre estos copolímeros tribloque en la publicación de patente PCT WO99/29772, en la que se identifican como copolímeros de bloque ABC.

45 En el compuesto de la presente invención puede incluirse un agente modificador de impacto de copolímero tribloque de este tipo en una cantidad de desde el 3 hasta el 25, y preferiblemente desde el 5 hasta el 20 por ciento en peso del compuesto. Lo más preferiblemente, la cantidad es del 5 al 15 por ciento en peso del compuesto.

50 Sin limitarse a una teoría particular, una ventaja de usar el copolímero tribloque SBM como agente modificador de impacto es que el copolímero confiere una estructuralización en la matriz polimérica con formación de partículas de tipo núcleo-cubierta de partículas.

Combinado con polímeros compatibles, el copolímero tribloque SBM confiere una nanoestructuralización a matrices termoplásticas compatibles produciendo una combinación de propiedades tales como alta resistencia al impacto, rigidez y HDT elevado. Debido a que ninguno de los bloques del copolímero tribloque SBM es compatible con poliamida, la adición de un agente compatibilizante reactivo adecuado es importante para lograr un alto rendimiento.

5 Agente compatibilizante

Los agentes compatibilizantes de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en elastómeros termoplásticos, terpolímeros de anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos. El elastómero termoplástico puede ser un copolímero de injerto modificado con caucho, tal como un copolímero de bloque estirénico.

10 Se conocen bien los copolímeros de bloque estirénico como que tienen bloques de extremo estirénicos y bloques centrales olefínicos. La combinación de los bloques estirénicos y olefínicos proporciona un polímero de elastómero termoplástico no reticulado. Copolímeros de bloque estirénicos disponibles comercialmente son copolímeros de la marca Kraton de Kraton Company. Entre los ofrecimientos comerciales están los copolímeros Kraton G, Kraton D, Kraton FG y Kraton A. Preferiblemente, puede usarse el caucho de copolímero tribloque de estireno/etileno-1-buteno/estireno, modificado con copolímero de anhídrido maleico de la marca Kraton FG 1901X .

15 Alternativa o adicionalmente, puede usarse como agente compatibilizante un terpolímero de monómero olefínico, monómero de acrilato y anhídrido maleico. Preferiblemente, pueden usarse terpolímeros de etileno/éster acrílico/anhídrido maleico al azar de la marca Lotader MAH de Arkema. Estos terpolímeros se producen mediante un procedimiento de polimerización a alta presión.

20 Puede incluirse el agente compatibilizante en el compuesto de la presente invención en una cantidad de desde el 1 hasta el 20, y preferiblemente desde el 5 hasta el 18 por ciento en peso del compuesto.

Organoarcilla opcional

25 Se obtiene la organoarcilla a partir de nanoarcilla. La nanoarcilla es una arcilla de la familia de las esmectitas. Las esmectitas tienen una morfología única, que presenta una dimensión en el rango nanométrico. La arcilla tipo montmorillonita es el miembro más común de la familia de arcillas de esmectitas. La partícula de arcilla tipo montmorillonita a menudo se denomina una plaqueta, lo que significa una estructura de tipo lámina en la que las dimensiones en las dos direcciones superan con mucho el grosor de la partícula.

30 La nanoarcilla se vuelve comercialmente importante si se intercala con un agente de intercalación orgánico para convertirse en una organoarcilla. Un agente de intercalación es un complejo químico de arcilla en el que ha aumentado la separación de galerías de arcilla, debido al procedimiento de modificación de superficie mediante un agente de intercalación. En las condiciones apropiadas de temperatura y cizallamiento, un agente de intercalación puede exfoliarse en una matriz de resina, tal como una poliamida. Un agente de intercalación es un agente químico orgánico o semiorgánico que puede entrar en la galería de arcilla tipo montmorillonita y unirse a la superficie. La exfoliación describe una dispersión de una organoarcilla (nanoarcilla tratada en superficie) en una matriz plástica.

35 En forma exfoliada, las plaquetas de nanoarcilla tienen una estructura de tipo lámina flexible que es notable por su tamaño muy pequeño, especialmente el grosor de la lámina. La longitud y el ancho de las partículas oscilan desde 1,5 μm hasta unas pocas décimas de micrómetro. Sin embargo, el grosor es sorprendentemente pequeño, midiendo sólo aproximadamente un nanómetro (una billonésima de metro). Estas dimensiones dan como resultado razones de aspecto promedio extremadamente altas (200 - 500). Además, el tamaño y grosor minúsculos significan que un solo gramo contiene más de un millón de partículas individuales.

40 Los materiales nanocompuestos son la combinación de la organoarcilla y la matriz plástica. En la composición polimérica, un material nanocompuesto es un medio muy conveniente de suministro de la nanoarcilla en el compuesto final, siempre que la matriz plástica sea compatible con los componentes de la resina del polímero principal de los compuestos. De tal manera, los nanocompuestos están disponibles en concentrados, mezclas madre y compuestos de Nanocor, Inc. de Arlington Heights, Illinois (www.nanocor.com) y PolyOne Corporation de Avon Lake, Ohio (www.polyone.com) en una variedad de materiales nanocompuestos.

45 Los materiales nanocompuestos ofrecen propiedades de retardo de la llama porque las formulaciones de materiales nanocompuestos de este tipo se queman a una velocidad de combustión sensiblemente reducida y se forma un hollín duro en la superficie. También presentan goteo y centelleo mínimos.

50 En la presente invención, preferiblemente, el compuesto de poliamida de impacto modificado tiene una organoarcilla (nanoarcilla intercalada) añadida a la matriz de poliamida, preferiblemente durante la polimerización de la poliamida a partir de caprolactama, de manera que el compuesto polimérico de la presente invención se denomina material nanocompuesto de poliamida intumesciente, sirviendo la poliamida como el exfoliante de la organoarcilla. Particularmente se prefieren las organoarcillas I24P, I30P y I44P de Nanocor, Inc.

55 La tabla 1 muestra intervalos de porcentajes en peso aceptables, deseables y preferidos de los diversos componentes del compuesto de poliamida de impacto modificado de la presente invención, en relación con el peso total

del compuesto, expresándose todos en valores aproximados. Dado que la organoarcilla es opcional, el extremo inferior de cada intervalo es cero.

Tabla 1			
Porcentaje en peso de componentes de resina con respecto al compuesto total			
Polímero	Aceptable (% en peso)	Deseable (% en peso)	Preferido (% en peso)
Poliamida	50 - 95	60 - 80	70 - 80
Agente modificador de impacto de copolímero tribloque	3 - 25	5 - 20	5 - 15
Agente compatibilizante	1 - 20	2,5 - 18	2,5 - 18
Organoarcilla (opcional)	0 - 9	0 - 8	0 - 8

Agente modificador de impacto de terpolímero lineal

5 Este agente modificador de impacto comprende un terpolímero lineal de (a) etileno, (b) un acrilato de alquilo inferior y (c) un monómero que contiene un heterociclo que contiene un átomo de oxígeno como heteroátomo.

“Acrilato de alquilo inferior” significa un éster de alquilo C₁-C₈ y preferiblemente C₁-C₄ de ácido (met)acrílico. De estas posibilidades, se prefiere acrilato de metilo.

Preferiblemente, el monómero heterocíclico contiene un átomo de epoxi.

10 Las cantidades relativas de monómero en el terpolímero oscilan desde el 55-75 por ciento en peso de etileno, el 20-30 por ciento en peso de acrilato de alquilo inferior y el 5-15 por ciento en peso del monómero heterocíclico.

Agentes modificadores de impacto de terpolímero lineal de este tipo están disponibles comercialmente tales como el producto de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo disponible comercialmente como “Lotader AX 8900” de Arkema Chemicals, Inc. de Filadelfia, PA.

15 Puede incluirse un agente modificador de impacto de terpolímero lineal de este tipo en el compuesto de la presente invención en una cantidad de hasta el 10, y preferiblemente hasta el 7. Más preferiblemente, la cantidad es del 1 al 5 por ciento por peso del compuesto.

20 Todos los agentes modificadores de impacto pueden estar en forma de polvo, escamas o gránulos. Pueden componerse juntos para dar un concentrado o mezclarse con los polímeros termoplásticos durante el procesamiento en estado fundido en la preparación para moldeo directo o granulación para moldeo posterior.

Aditivos opcionales

25 Como con muchos compuestos termoplásticos, es opcional y deseable incluir otros aditivos para mejorar el procesamiento o rendimiento. Tales aditivos opcionales pueden incluir aditivos para plásticos convencionales en una cantidad que es suficiente para obtener una propiedad de rendimiento o procesamiento deseada para el compuesto. La cantidad no debe desperdiciar aditivo ni ser perjudicial para el procesamiento o rendimiento del compuesto. Los expertos en la técnica de composición de termoplásticos, sin demasiada experimentación pero con referencia a tratados tales como Plastics Additives Database (Base de datos de aditivos para plásticos) (2004) de la Plastic Design Library (Biblioteca de diseño de plásticos) (www.williamandrew.com), pueden seleccionar a partir de muchos tipos diferentes de aditivos para su inclusión en los compuestos de la presente invención.

30 Los ejemplos no limitativos de aditivos opcionales incluyen promotores de la adhesión; biocidas (agentes antibacterianos, fungicidas y agentes antimoho), agentes antiempañamiento; agentes antiestáticos; agentes espumantes, agentes de unión, de expansión y de formación de espuma; dispersantes; cargas y diluyentes; retardadores de la llama y el fuego y supresores de humo, preferiblemente libres esencialmente de halógenos; agentes modificadores de impacto; iniciadores; lubricantes; micas; pigmentos, colorantes y tintes; plastificantes; adyuvantes de procesamiento; agentes de desmoldeo; silanos, titanatos y zirconatos; agentes de deslizamiento y antibloqueo; estabilizantes; estearatos; agentes absorbentes de la luz ultravioleta; reguladores de la viscosidad; ceras; y combinaciones de los mismos.

Pueden incluirse aditivos opcionales de este tipo en el compuesto de la presente invención en una cantidad de desde el 0 hasta el 40, y preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30 por ciento en peso. Más preferiblemente, la cantidad es del 1 al 7 por ciento en peso del compuesto.

Método de procesamiento de compuestos

5 El compuesto de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento de extrusión reactiva en estado fundido, que hace posible que se varíen parámetros de extrusión tales como el perfil de temperatura, el diseño de los husillos, la velocidad de producción, rpm, etc. para lograr la dispersión homogénea del agente modificador de impacto a escala inferior a 1 micrómetro.

10 Preferiblemente, cuando también está presente la organoarcilla, se usa el procedimiento de polimerización *in situ* de caprolactama (compuestos cíclicos representados, que experimentan polimerización con apertura de anillo para formar poliamidas), para intercalar la nanoarcilla con poliamida polimerizada a partir de caprolactama, según las enseñanzas de la patente estadounidense n.º 4.739.007.

Puede añadirse el agente modificador de impacto de copolímero tribloque con el agente compatibilizante mediante el procedimiento de extrusión reactiva en estado fundido.

15 El mezclado de caprolactama con la nanoarcilla tratada puede lograrse mediante dos métodos diferentes.

20 En el método "en húmedo", la caprolactama puede disolverse en agua precalentada hasta 90°C, y entonces puede incorporarse el polvo Nanomer I.24TL de Nanocor, Inc. puede en un tanque separado a la mezcla de caprolactama fundida y el 3-4 % en peso de agua en una atmósfera de nitrógeno. Entonces, la mezcla puede introducirse en el tanque de reacción. La polimerización normalmente se lleva a cabo a 275°C durante 6 - 9 horas a la presión de 5-6 bares.

25 En el método en seco, se combina previamente el polvo I.24TL con polvo de caprolactama seco. La mezcla obtenida en la etapa de mezclado puede calentarse inmediatamente para provocar la polimerización. La mezcladora debe poder proporcionar velocidades de mezclado que oscilan desde 50 hasta aproximadamente 1000 rpm. El perfil de temperatura de la mezcladora debe oscilar desde 170°C hasta aproximadamente 280°C, y preferiblemente desde aproximadamente 220°C hasta aproximadamente 275°C, dependiendo de los componentes.

30 Entonces puede añadirse al reactor la mezcla en polvo para la polimerización. La etapa final es polimerizar la mezcla obtenida en la etapa de mezclado anterior calentándola hasta una temperatura recomendada, proporcionando de ese modo un compuesto pretendido de esta invención. La polimerización con apertura de anillo puede llevarse a cabo en el intervalo de temperatura de 200°C-300°C, preferiblemente entre 250°C y 300°C, y lo más preferiblemente a 250°C para el avance rápido de la polimerización. El tiempo de polimerización adecuado, aunque bien diferente dependiendo del nivel de arcilla y la temperatura de polimerización, está preferiblemente en el intervalo desde 5 hasta 24 horas. Para ser más específico, la polimerización a 250°C puede completarse en aproximadamente cuatro horas cuando se usa un 5% de nanoarcilla orgánica como agente de hinchamiento, pero requiere de 8 a 12 horas para completarse cuando se incorporó un 8% de arcilla. La mezcla resultante consistió en PA-6/nanoarcilla con un 8-9% de caprolactama residual. Se lavó la caprolactama residual con agua a 100°C durante 24 horas. Se secó el Nano-nylon a vacío durante 30 horas a 115°C.

35 Pueden prepararse compuestos de la presente invención mediante cualquier método. Los productos preparados fueron material nanocompuesto PA-6 con el 5 por ciento en peso de organoarcilla (polvo Nanocor I.24TL) usando tanto métodos en húmedo como en seco, y con el 8 por ciento en peso de I.24TL usando el método en seco.

40 Tras la polimerización de la poliamida en presencia de organoarcilla, el material compuesto de PA-6/nanoarcilla final (Nano-nylon) puede componerse con el copolímero tribloque SBM como agente modificador de impacto y SEBS-MAH o Lotader 3410 como agente compatibilizante usando la extrusora de doble husillo ZSK 25. Los materiales compuestos obtenidos según el procedimiento detallado anteriormente pueden moldearse por inyección directamente o extruirse para dar artículos terminados, o pueden mezclarse con poliamidas u otros tipos de polímeros antes del moldeo.

45 Como ejemplo, la extrusión puede llevarse a cabo en una extrusora adecuada, tal como una extrusora corrotatoria de doble husillo de 25 mm Werner-Pfleiderer. La extrusora debe poder proporcionar velocidades de husillo que oscilan desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente de 12000 rpm. El perfil de temperatura desde el cilindro número dos hasta la boquilla debe oscilar desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 280°C, y preferiblemente desde aproximadamente 210°C hasta aproximadamente 270°C, dependiendo de los componentes de la masa fundida.

El producto extruido puede granularse o dirigirse en una boquilla de perfil. Si se granula, los gránulos pueden moldearse luego mediante técnicas de moldeo por inyección, compresión o soplado conocidas por los expertos en la técnica.

Utilidad de la invención

5 Los compuestos de poliamida de impacto modificado de la presente invención son útiles para elementos moldeados relacionados con el transporte (por ejemplo, cascos protectores y piezas para vehículos tales como parachoques y guardabarros); equipo eléctrico cuando también se añaden agentes retardadores de la llama o cargas de refuerzo (por ejemplo, enchufes, conectores, cajas e interruptores); y recipientes y alojamientos de aparatos domésticos (por ejemplo, cubiertas y alojamientos de aparatos domésticos de cocina, y carcasas y alojamientos de aparatos electrónicos domésticos).

Realizaciones adicionales de la invención se describen en los siguientes ejemplos.

EjemplosMétodos de ensayo

10 Tabla 2 muestra los métodos de ensayo usados junto con la evaluación de los ejemplos.

Nombre del ensayo	Método de ensayo
Resistencia a la tracción	ASTM D638
Módulo de flexión	ASTM D790
Resistencia al impacto Izod con entalla	ASTM D256
% de alargamiento a la rotura	ASTM D638 Rígido

Componentes del compuesto y orden de adición

15 La tabla 3 muestra los componentes de los ejemplos 1 y 2 (ejemplos de referencia) y los ejemplos comparativos A y B. La tabla 4 muestra la cantidad de componentes añadidos a una extrusora de doble husillo corrotatoria Werner-Pfleiderer ZSK-25 que funciona a 270°C (Tfusión) y una velocidad de 500 rpm. Se granuló el producto extruido y posteriormente se moldeó por inyección en las diversas formas de ensayo requeridas en una máquina de moldeo por inyección Nissei que funcionaba a 250°C (Tfusión).

Nombre comercial	Fuente	Descripción genérica
Rodalon	Italia	Nailon 6
Kraton FG 1901X	Kraton Polymers	Copolímero de bloque SEBS funcionalizado con MAH
Kraton G 1657	Kraton Polymers	Copolímero de bloque SEBS
Nanonylon 5/2	PolyOne Polibasa	Nanoarcilla al 5% en peso en nailon 6
Nanonylon 3	PolyOne Polibasa	Nanoarcilla al 3% en peso en nailon 6
Lotader 3410	Arkema Chemicals	Agente modificador de impacto de terpolímero lineal (E-MA-MAH)
Lotader 1336	Arkema Chemicals	Agente modificador de impacto de terpolímero lineal (E-MA-MAH)
Ultranox 626	Crompton	Estabilizante de difosfito
AC 540	Honeywell	Cera de polietileno
SBM 223	Arkema Chemicals	Agente modificador de impacto de copolímero tribloque

		(estireno-butadieno- metacrilato de metilo)
SBM 004	Arkema Chemicals	Agente modificador de impacto de copolímero tribloque (estireno-butadieno- metacrilato de metilo)
Naugard XL1	Crompton	Antioxidante de 2,2'-oxamido-bis-[etil-3-(3,5-di- butil-4-hidroxifenil)prop
Naugard 445	Crompton	Estabilizante térmico antioxidante de 4,4'-bis(alfa,alfa- dimetilbencil)difenilamina

Tabla 4				
Materias primas en porcentaje en peso	Ejemplo comparativo A (control de nailon 6)	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo B (control de nailon 6)	Ejemplo 2
Nailon 6	100	79		
Nano-nylon 5/2			100	75
SBM 004		10		15
Kraton FG 1901X		10		4
Kraton 1657				6
Naugard XL1		0,4		0,4
Naugard 445		0,4		0,4
Ultranox 626		0,2		0,2

Resultados

La tabla 5 muestra los resultados experimentales.

Tabla 5				
Ensayo	Ejemplo comp. A	Ejemplo 1	Ejemplo comp. B	Ejemplo 2
Límite de rotura (psi)	11.700	9.084	13.900	
Módulo de flexión (psi x 1000)	390	290	700	357
Impacto promedio (pies*libras/pulgada) a 23°C	1	26	0,5	13,5
Deformación de alargamiento a la rotura (%)	40	244	2,3	

5 La tabla 4 muestra que el uso del agente modificador de impacto que comprende un copolímero tribloque de un monómero aromático, un monómero de olefina y un monómero de (met)acrilato de alquilo mejora en gran medida la tenacidad, tal como se midió mediante impacto Izod con entalla, sin afectar desfavorablemente a la rigidez, tal como se midió mediante el módulo de flexión. En efecto, una reducción del 25% en la rigidez para la poliamida es secundario comparado con un aumento del 26.000% en la tenacidad para esta poliamida que también contiene el agente modificador de impacto. Además, una poliamida cargada con arcilla extremadamente quebradiza (a un módulo de flexión de 700.000 psi) tiene aumento de la tenacidad en un 27.000% con una reducción del 49% en la rigidez. Representando gráficamente las coordenadas de dureza frente a rigidez (eje x frente a eje y), puede observarse que los ejemplos 1 y 2 dan como resultado materiales poliméricos extremadamente rígidos y tenaces.

10 La tabla 6 presenta los componentes y resultados experimentales para los ejemplos 3-7, que se refieren a un estudio del agente modificador de impacto y el agente compatibilizante para nailon cargado con un 3% de nanoarcilla.

Tabla 6					
Componentes	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7
Nanonylon 3	80	80	80	80	80
Lotader 1336	14,94	12,23	1	1	4
Kraton 1901X	4,06	6,77	12,48	10,8	1
SBM 004	1,01	1	6,52	8,2	15
Resultados					
Módulo de flexión, kpsi	395	383	392	398	398
Resistencia al impacto, pies libras/pulgada	15,5	20,6	20,1	19,1	2,7

15 La tabla 7 presenta los componentes y resultados experimentales para los ejemplos 8-19, que se refieren a un estudio del agente modificador de impacto y el agente compatibilizante para nailon cargado con un 5% de nanoarcilla. Opcionalmente, pueden añadirse 0,4 partes por 100 partes de los componentes de la tabla 7 (phr, *parts per hundred resin*, partes por cien de resina) de antioxidante Naugard XL1, 0,4 phr de cera AC 540, 0,4 phr de estabilizante Naugard 445 y 0,2 phr de estabilizante Ultranox 626 para proporcionar un rendimiento de durabilidad adicional (estabilizante y antioxidante) y facilidad de procesamiento (cera).

Tabla 7

Componentes	Ej.8	Ej.9	Ej.10	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15	Ej.16	Ej.17	Ej.18	Ej.19
Nanonylon 5/2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
SBM 004	15	1	3,34	1	5,66	6,84	10,34	8,00	15,00	8,00	1,00	3,34
Kraton 1901	4	18	6,33	4	8,67	6,33	6,33	4,00	4,00	4,00	11,00	13,33
Lotader XX1336	1	1	10,33	15	5,67	6,83	3,33	1,00	1,00	8,00	8,00	3,33
Resultados												
Módulo de flexión, kpsi	443	447	453	472	443	441	445	434	441	455	436	448
Resistencia al impacto, pies libras/pulgada	2,4	6,5	12,2	2,3	14,4	3,9	3,7	15,3	2,8	2,4	18,2	10,6

La invención no se limita a las realizaciones anteriores. Siguen las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de poliamida, que comprende:
- (a) una poliamida; y
- 5 (b) un copolímero tribloque de un monómero aromático, un monómero de olefina, y un monómero de (met)acrilato de alquilo;
- (c) un agente compatibilizante seleccionado del grupo que consiste en elastómeros termoplásticos, terpolímeros que contienen anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos, y
- (d) un terpolímero lineal de (a) etileno, (b) un acrilato de alquilo inferior y (c) un monómero que contiene un heterociclo que contiene un átomo de oxígeno.
- 10 2. Compuesto de poliamida según la reivindicación 1, que comprende además organoarcilla.
3. Compuesto de poliamida según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la poliamida comprende policaprolactama, poli(hexametilen-adipamida), poli(hexametilen-sebacamida), poli(ácido 11-aminoundecanoico), poli(ácido 12-aminododecanoico), o mezclas de los mismos solas o combinadas con resinas que contienen nitrógeno, oxígeno, halógeno, azufre u otros grupos que pueden interactuar con un grupo funcional aromático o una o más resinas termoplásticas seleccionadas del grupo que consiste en poliolefinas, poliiimidias, policarbonatos, poliésteres, polisulfonas, polilactonas, poliacetales, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), poliestireno, resinas de estireno-acrilonitrilo, resinas de estireno-anhídrido maleico, policetonas aromáticas y mezclas de los mismos.
- 15 4. Compuesto de poliamida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero tribloque comprende desde el 20 hasta el 50 por ciento en peso de monómero aromático, desde el 7 hasta el 40 por ciento en peso de monómero de olefina, y desde el 20 hasta el 55 por ciento en peso de (met)acrilato de alquilo,
- 20 en el que el copolímero tribloque está incluido en el compuesto en una cantidad de desde el 3 hasta el 25 por ciento en peso del compuesto de poliamida,
- 25 en el que el agente compatibilizante comprende caucho de copolímero tribloque de estireno/etileno-1-buteno/estireno modificado con copolímero de anhídrido maleico o terpolímero de monómero olefínico, monómero de acrilato y anhídrido maleico, o combinaciones de los mismos,
- en el que el agente compatibilizante está incluido en el compuesto en una cantidad de desde el 1 hasta el 20 por ciento en peso del compuesto de poliamida, y
- 30 en el que la organoarcilla está incluida en el compuesto en una cantidad de desde el 0 hasta el 9 por ciento en peso del compuesto de poliamida.
5. Compuesto de poliamida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliamida comprende además aditivos adicionales que comprenden promotores de la adhesión; biocidas, agentes antiempañamiento; agentes antiestáticos; agentes de unión, de expansión y de formación de espuma; dispersantes; cargas y diluyentes; retardadores de la llama y el fuego y supresores de humo; modificadores de impacto; iniciadores; lubricantes; micas; pigmentos, colorantes y tintes; plastificantes; adyuvantes de procesamiento; agentes de desmoldeo; silanos, titanatos y zirconatos; agentes de deslizamiento y antibloqueo; estabilizantes; estearatos; absorbentes de luz ultravioleta; reguladores de la viscosidad; ceras; o combinaciones de los mismos.
- 35 6. Artículo fabricado a partir del compuesto de poliamida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionándose el artículo del grupo que consiste en un elemento moldeado relacionado con el transporte, equipo eléctrico, y un recipiente o alojamiento de aparato doméstico.
- 40