(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 404 520**

(51) Int. CI.:

C08L 77/00 (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2007 E 07858548 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2079801**

(54) Título: **Composición resistente al choque a base de resina de poliamida y de una mezcla de al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida y de polímero de etileno de baja densidad**

(30) Prioridad:

12.10.2006 FR 0654250

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2013

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

(72) Inventor/es:

HERT, MARIUS;
BOUILLOUX, ALAIN;
MONTANARI, THIBAUT y
FINE, THOMAS

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Composición resistente al choque a base de resina de poliamida y de una mezcla de al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida y de polímero de etileno de baja densidad.

La presente invención se refiere a una composición a base de resina termoplástica de poliamida y de una mezcla de al menos un copolímero olefínico injertado en bloques de poliamida y de polímero de etileno de baja densidad, resistente al choque, teniendo a la vez una fluidez satisfactoria.

La mejora de las resistencias a los choques de las poliamidas se obtiene generalmente mediante la incorporación en forma de una fase dispersa de un modificador de choque que presenta un carácter elastomérico y unas funciones reactivas (ácido acrílico, anhídrido maleico,…) susceptibles de reaccionar con unos grupos funcionales, tales como los finales de cadenas NH_2 de la matriz de poliamida. Esta reactividad permite garantizar una dispersión fina y homogénea del elastómero, controlando el tamaño de sus partículas o nódulos, una buena adhesión a la interfaz nódulo matriz, y obtener un aumento de la resistencia al choque óptima. Sin embargo, el inconveniente de esta técnica es la viscosificación de la mezcla, debida al acoplamiento PA-modificador de choque, que conlleva una disminución importante de la fluidez. Esta fuerte evolución de la viscosidad es perjudicial en la aplicación de composiciones de este tipo, especialmente para las piezas inyectadas finas o de grandes dimensiones, así como en la extrusión.

La técnica anterior ya ha descrito numerosas composiciones resistentes al choque a base de poliamida.

El documento EP 96 264 describe unas poliamidas de viscosidad relativa comprendida entre 2,5 y 5 reforzadas por copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo de C_2 a C_8/ácido o anhídrido insaturado y que comprende de un 20 a un 40 % en peso de acrilato.

El documento EP 2 761 describe unas poliamidas reforzadas por polietilenos o unos copolímeros de etileno injertados mediante ácido (met)acrílico, sus derivados o anhídrido maleico y, eventualmente, polietileno.

El documento EP 52 796 describe unas poliamidas reforzadas por (i) un copolímero alfaolefino/ácido carboxílico insaturado, (ii) un copolímero alfaolefino éster de alquilo de ácido carboxílico insaturado, y (iii) un compuesto metálico.

El documento FR 2 292 016 describe unas poliamidas reforzadas por una mezcla de copolímeros de alfaolefinos y de esteres de ácidos carboxílicos o sus derivados.

El documento US 5 070 145 describe unas poliamidas reforzadas mediante una mezcla (i) de un polietileno o de un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo, y (ii) de un copolímero de etileno(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico.

El documento US 4 174 358 describe unas poliamidas reforzadas que se presentan en forma de una matriz de poliamida en la que se dispersan unos nódulos cuyo tamaño está comprendido entre 0,01 y 1 µm, con un módulo comprendido entre 0,07 y 138 MPa, la relación del módulo de la matriz PA con el del modificador de choque tiene que ser al menos igual a 10. Se han descrito reforzadores muy numerosos, algunos con funciones de epóxido (pero que no se ilustran), la mayoría son unos polímeros con unas funciones ácidas o anhídridas neutralizadas o son unas mezclas con base de EPDM. Todos estos reforzadores se presentan como equivalentes.

Todo este estado de la técnica anterior sólo presenta ejemplos de reforzadores con funciones ácidas o anhídrido de ácido o EPDM, y no menciona la viscosidad de las poliamidas reforzadas. Se verá en los ejemplos comparativos de la presente invención que el comportamiento de los modificadores del estado de la técnica anterior no tiene nada que ver con los de la presente invención.

El documento EP 802 226 de la solicitante describe unas piezas inyectadas a base de resina (A) de poliamida y de una cantidad de un copolímero (B) de etileno y de un epóxido insaturado, tal que su índice de fluidez es superior a la relación del índice de fluidez de la poliamida (A) con 0,175 veces el porcentaje en peso del copolímero (B).

El documento EP 821 037 de la solicitante describe unas composiciones que comprenden al menos una poliamida (A) y al menos un copolímero (B) de etileno y al menos un anhídrido de ácido (o ácido) carboxílico insaturado, cuya tasa está comprendida entre un 0,1 y un 0,5 % en peso, tales que el índice de choque/fluidez (CF) de las composiciones que comprenden 90 partes de (A) para 10 partes de (B) sea superior a 1,5, estas composiciones sustancialmente no contienen fibras de vidrio. Estos documentos no describen la utilización de modificadores de choque mezclados con polietilenos de baja densidad.

El documento EP 564 338 describe unas poliamidas reforzadas (i) por copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/metacrilato de glicidil, y (ii) eventualmente por polietilenos, copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo u copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado. Este estado de la técnica anterior sólo está interesado en la resistencia al choque y no en la viscosidad. Está claro (según la tabla de los ejemplos) que existe un interés por mezclar un reforzador con funciones epóxidas con un reforzador que tenga funciones de anhídrido para provocar una reticulación de la fase dispersa, lo que produce unas destacables resistencias al choque, pero en detrimento de la viscosidad.

El documento WO 94/25526 describe una composición que comprende una mezcla homogénea de al menos un polímero termoplástico, de tipo poliéster o poliamida, y un copolímero de etileno sustancialmente lineal, obtenido mediante catálisis metalocénica, con densidad superior a 0,850 g/cm^3, injertado con al menos un 0,0 1 % en peso de un compuesto insaturado de tipo anhídrido maleico. La tasa óptima de injerto está entre un 0,05 y un 10 % en peso.

El polietileno lineal contiene de un 95 a un 50 % en peso de etileno y de un 5 a un 50 % en peso de comonómero de C_3 a C_{20}, en concreto, 1-octeno, con unas densidades que varían de 0,860 a 0,935 g/cm^3. Se ilustran unas mezclas de PA 6,6 y de copolímero de etileno injertado, a unas tasas comprendidas entre un 20 y un 35 % en peso de la mezcla, y permiten mejorar su resistencia al choque. No se utiliza un compatibilizador adicional.

El documento US 6 303 688 describe una composición que contiene:

a) de un 5 a un 50 % de:

i) de un 10 a un 70 % de copolímero de etileno y de α-olefinos de C_3 a C_{18} de tipo metaloceno, injertado entre un 0,1 y un 10 % mediante un ácido insaturado o su anhídrido,

ii) de un 90 a un 30 % de un copolímero elastomérico de etileno y de α-olefinos de C_3 a C_8 (en particular, EPR, EPDM o SBS), y eventualmente de un dieno no conjugado,

b) de un 95 a un 50 % de un polímero termoplástico, tal como: PA, poliésteres, poliacetatos, policarbonatos; esta composición tiene unas propiedades de resistencia al choque mejoradas, con respecto al documento anterior, gracias a la utilización como modificador de choque de una mezcla de copolímero de etileno injertado y de un elastómero no injertado. No se utiliza un compatibilizador adicional.

El documento US 3 963 799 describe una mezcla que comprende de 60 a 90 partes de poliamidas y de 40 a 10 partes de polietileno (de alta densidad) en la que se introducen de 1,8 a 8 partes de un copolímero injertado en bloques PA a partir de una estructura constituido por un copolímero de etileno y por un comonómero de tipo anhídrido maleico, que sirve de compatibilizador que permite dispersar el polietileno en nódulos de un diámetro comprendido entre 0,2 y 1 µm. No se han aportado indicaciones sobre las viscosidades de las mezclas obtenidas.

En el documento WO 02/28959 de la solicitante se describe un copolímero injertado en bloques de poliamida en una estructura de poliolefina seleccionado de entre los copolímeros de etileno/anhídrido maleico y etileno(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico, que forman una aleación co-continua nanoestructurada, que confiere a este copolímero unas propiedades termomecánicas excepcionales, que se mantienen volviendo a dispersar este copolímero injertado en poliolefinas flexibles, tales como los polímeros flexibles de etileno.

Este tipo de mezclas tienen aplicaciones en adhesivos, películas, lonas, productos calandrados, cables eléctricos o polvos para procedimientos de moldeo de objetos (“slush-molding”).

Se conoce el documento EP 1038921 que describe una composición de una mezcla de poliamidas que pueden comprender un modificador de choque, dicha composición tiene unas propiedades de choque mejoradas cuando la viscosidad aumenta. En particular, este modificador de choque puede ser una poliolefina funcional que puede ser una poliolefina injertada mediante epóxidos insaturados, ácidos carboxílicos o anhídridos de ácido carboxílico insaturados o un copolímero que soporta una de las funciones citadas anteriormente.

Se conoce además el documento WO 02/28959 que describe una composición que comprende un polímero injertado en bloques de poliamida y una poliolefina flexible.

La solicitante ha descubierto, de forma sorprendente, que combinando con la mezcla este tipo de copolímero injertado con al menos un polímero olefínico no reactivo miscible, en generosas proporciones, se obtenía un compuesto modificador de choque que, introducido en una composición a base de poliamida, permitía obtener a la vez una resistencia al choque mejorada y una buena fluidez que permite en particular la inyección de estas composiciones para realizar diferentes tipos de piezas, o la extrusión.

En particular, este es el caso de las piezas finas o de mayores dimensiones o incluso con una forma complicada,

estas piezas deben producirse en cadencias industriales.

En general, las propiedades de choque de una poliamida se mejoran mediante el añadido de una fase dispersada de un modificador de choque que contiene unas funciones reactivas (ácido acrílico, anhídrido maleico, …). El modificador de choque aplicado en nuestra invención (mezcla de un copolímero injertado con un polímero olefínico no reactivo) no contiene funciones reactivas. Ahora bien, sorprendentemente, este modificador permite obtener una composición a base de poliamida con unas excelentes propiedades de choque, en particular, en frío. Estas propiedades en frío se buscan concretamente, por ejemplo, en el sector del automóvil, en el que las piezas exteriores de poliamida (retrovisores, ...) deben conservar sus propiedades de choque, sean cuales sean las condiciones exteriores.

Además, la utilización de modificadores de choque conlleva en general una fuerte viscosificación de la composición. Ahora bien, en el caso del modificador de choque aplicado en nuestra invención, la composición permanece más fluida que con los otros modificadores de choque.

Sin querer considerarlo como una teoría en particular, parece que la compatibilización se hace por miscibilidad de los injertos PA del copolímero injertado con las cadenas PA de la matriz, siendo el anclaje de los nódulos elastoméricos termodinámico.

La ventaja de las composiciones de la invención es el compromiso entre la resistencia al choque y la viscosidad: estas composiciones combinan un excelente comportamiento al choque y una mayor fluidez de las formulaciones a base de poliamida, en comparación con los modificadores de choque utilizados normalmente.

Otra ventaja eventual es que es posible añadir un único producto en la resina poliamida y no una mezcla de diferentes productos.

Otra ventaja es que basta con añadir el copolímero de etileno injertado PA en la extrusionadora que alimenta el dispositivo de inyección. Este añadido puede hacerse mediante una extrusionadora lateral o un dosificador de granulados en la extrusionadora de poliamida. Por lo tanto, no es necesario preparar por adelantado la mezcla de la resina de poliamida y del reforzador de choque.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a una composición a base de resina termoplástica de poliamida resistente al choque, comprendiendo en la mezcla:

- de un 60 a un 98 % en peso de resina de poliamida (A), y

- de un 2 a un 40 % en peso de una mezcla de al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida (B)constituido por una estructura de poliolefina y por al menos un injerto de poliamida en el que los injertos están unidos a la estructura por los restos de un monómero insaturado (X) con una función capaz de reaccionar con una poliamida de extremo amina, fijándose los restos de un monómero insaturado (X) a la estructura mediante un injerto o copolimerización desde su doble enlace, y un polímero de etileno (C) no reactivo miscible con (B), siendo la densidad de (C) inferior a 0,960 g/cm^3.

En particular, en la composición de acuerdo con la invención, el porcentaje en peso del copolímero (B) en la mezcla entre los copolímeros (B) y (C) está comprendido entre un 10 y un 99 %.

Preferentemente, la estructura de poliolefina que contiene X del copolímero (B) se selecciona de entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

Preferentemente, los injertos de poliamida del copolímero (B) son de poliamida 6 monoNH$_2$, de poliamida 11 monoH$_2$ o de copoliamida 6/11 monoH$_2$.

En particular, éstos tienen una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y, preferentemente, entre 2000 y 4000 g/mol.

El copolímero (B) es ventajosamente un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico con injertos PAmonoNH$_2$.

Preferentemente, en la composición de acuerdo con la invención, el polímero de etileno(C) tiene una densidad inferior a 0,915 g/cm^3. Preferentemente además, se selecciona de entre el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE), el polietileno (mPE) obtenido mediante catálisis metalocénica, tal como en particular el copolímero etileno-1-octeno, los elastómeros EPR (caucho etileno-propileno), los elastómeros EPDM (etileno-propileno-dieno), los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden

contener hasta un 60 % en peso de (met)acrilato y, preferentemente, de un 2 a un 40 %, y los copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

Preferentemente, estos polímeros tienen una densidad inferior a 0,870 g/cm^3.

Se pueden utilizar diferentes procedimientos para realizar esta composición:

1) adición del copolímero injertado en bloques de poliamida (B) (por otro lado, ya realizado, tal y como se describe a continuación) en la matriz de resina de poliamida PA, en particular, en una extrusionadora, y después añadirle el polímero de etileno (C),

2) introducción del copolímero injertado en bloques de poliamida (B) (por otro lado, ya realizado), del polímero de etileno (C) no reactivo (PE, por ejemplo) y de la resina PA, en una extrusionadora, y la composición de la mezcla,

3) fabricación del copolímero injertado en bloques de poliamida (B) in situ en el polímero de etileno (C) no reactivo (en particular, PE), mediante la mezcla de una poliolefina funcional (por ejemplo, mediante un anhídrido maleico-MAH), PA monoNH_2 y PE en una extrusionadora; el producto de esta mezcla es entonces el modificador de choque que se añade de nuevo directamente en la matriz de resina PA en un segundo tiempo,

4) fabricación del copolímero injertado en bloques de poliamida (B) en la composición de resina PA, y después añadirle el polímero (C) no reactivo.

La invención se refiere también a la utilización de estas composiciones para la fabricación de productos o piezas obtenidos mediante inyección o mediante extrusión.

Se entiende por poliamida los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanóico, amino-11-undecanóico y amino-12-dodecanóico de una o varias lactamas, tales como caprolactama, oenantolactama y laorilactama;

- de una o varias sales o mezclas de diaminas, tales como la hexametileno-diamina, nonametileno diamina, decametileno diamina (o 1, 10-decanediamina), dodecametilenodiamina, metaxililenodiamina, el bis-p aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina, con diácidos, tales como los ácidos isoftálico, tereptálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanedicarboxílico,

o de las mezclas de algunos estos monómeros, lo que lleva a copoliamidas.

Por ejemplo, la condensación de la caprolactama y de la laorilactama produce PA-6/12. La invención se refiere ventajosamente a PA-6 (policaprolactama), PA-6,6 (polihexametileno adipamida), PA-11 o poli(amina-11-undecanoamida), PA-12 (polilaorilactama) y PA-6/12. Particularmente, es más útil para PA-6 y PA-6,6.

Vamos a describir de forma más detallada el constituyente esencial del compuesto modificador de choque para la composición a base de resina termoplástica de poliamida, que es el objeto de la presente invención.

Tratándose del copolímero injertado en bloques de poliamida, éste puede obtenerse mediante la reacción de una poliamida de extremo amina con los restos de un monómero X insaturado fijado mediante injerto o copolimerización a una estructura de poliolefina.

Este monómero X puede ser, por ejemplo, un epóxido insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. El anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede seleccionarse, por ejemplo, de entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1, 2-dicarboxílico, 4-metileneciclohex-4-eno-1, 2-dicarboxílico, biciclo(2, 2, 1)hept-5-eno-2, 3-dicarboxílico, y x – metilbiciclo(2, 2, 1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Ventajosamente, se utiliza el anhídrido maleico. No nos desviaríamos del ámbito de la invención sustituyendo todo o parte del anhídrido por un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo el ácido (met)acrílico. Anteriormente, se han mencionado ejemplos de epóxidos insaturados.

Cuando se trata de estructuras de poliolefina, se define una poliolefina como un homopolímero o copolímero de alfa olefinas o de diolefinas, tales como por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A modo de ejemplo, se pueden citar:

- los homopolímeros y copolímeros de polietileno, en particular LDPE, HDPE, LLDPE (“linear low density poly-ethylene” o polietileno de baja densidad lineal), VLDPE (“very low density polyethylene” o polietileno de muy baja densidad) y el polietileno metalocénico,

- los homopolímeros o copolímeros de propileno,

- los copolímeros de etileno/alfa-oleofina, tales como el etileno/propileno, los EPR (abreviación de caucho etileno-propileno) y etileno/propileno/dieno (EPDM),

- los copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS),

- los copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado de entre las sales o los esteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como el (met)acrilato de alquilo (por ejemplo, acrilato de metilo), o los esteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, tales como el acetato de vinilo, pudiendo alcanzar la proporción de comonómero un 40 % en peso.

Ventajosamente, las estructuras de poliolefina a las que se unen los restos de X son polietilenos injertados mediante X o copolímeros de etileno y de X que se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización radicalaria.

En cuanto a los polietilenos en los que se injerta X, se entiende por polietileno unos homo- o copolímeros.

A modo de comonómeros, se pueden mencionar:

- las alfa-olefinas, ventajosamente las que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Anteriormente, se han mencionado unos ejemplos. Estas alfa-olefinas pueden utilizarse solas o mezcladas de dos en dos o en más de dos,

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como por ejemplo los (met)acrilatos de alquilo, pudiendo tener los alquilos hasta 24 átomos de carbono, en particular, unos ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo,

- los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, tales como por ejemplo el acetato o el propionato de vinilo,

- los dienos, tales como por ejemplo el 1,4-hexadieno,

- el polietileno puede comprender varios de los comonómeros anteriores.

Ventajosamente, el polietileno que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende al menos un 50 % y preferentemente un 75 % (en moles) de etileno, su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98 g/cm^3. El MFI (índice de viscosidad a 190 ºC, 2,16 kg) está comprendido ventajosamente entre 20 y 1000 g/10 min.

Como ejemplos de polietileno, se pueden mencionar:

- el polietileno de baja densidad (LDPE)

- el polietileno de alta densidad (HDPE)

- el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE)

- el polietileno obtenido mediante catálisis metalocénica

- los elastómeros EPR (caucho etileno-propileno)

- los elastómeros EPDM (etileno-propileno-dieno)

- las mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM

- los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta un 60 % en peso de (met)acrilato y, preferentemente, de un 2 a un 40 %.

El injerto es una operación conocida en sí misma.

Tratándose de los copolímeros de etileno y de X, es decir, aquellos en los que X no está injertado, se trata de copolímeros de etileno, de X y eventualmente de otro monómero que puede seleccionarse de entre los

comonómeros que se han mencionado anteriormente para los copolímeros de etileno que tienen por objeto injertarse.

Ventajosamente, se utilizan los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico. Estos copolímeros comprenden de un 0,2 a un 10 % en peso de anhídrido maleico, de un 0 a un 40 % y preferentemente de un 5 a un 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 5 y 100 (medido a 190 ºC a una presión de 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo ya se han descrito anteriormente. La temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 120 ºC.

Ventajosamente, de media hay al menos dos moles de X por cadena, unidos a la estructura de poliolefina y preferentemente de 2 a 5. El experto en la materia puede determinar fácilmente mediante un análisis IRTF el número de estos moles X. Por ejemplo, si X es el anhídrido maleico y la masa molecular en peso M_p = 95 000 g/mol de la estructura de poliolefina, se determina que esto correspondía a una proporción de anhídrido de al menos un 1,5 % en peso del conjunto de la estructura de poliolefina que contiene X y preferentemente de un 2,5 a un 4 %. Estos valores asociados a la masa de las poliamidas con terminación amina determinan la proporción de poliamida y de estructura en el copolímero injertado en bloques de poliamida.

En cuanto a la poliamida de extremo amina, se entiende por poliamida los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanóico, amino-11-undecanóico y amino-12-dodecanóico de una o varias lactamas, tales como la caprolactama, oenantolactama y laorilactama;

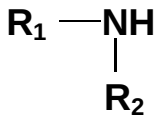
- de una o varias sales o mezcla de diaminas, tales como la hexametileno-diamina, nonametileno diamina, decametileno diamina (o 1,10-decanediamina), dodecametilenodiamina, la metaxililenodiamina, el bis-p aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina con unos diácidos, tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanedicarboxílico;

- o unas mezclas de varios monómeros, lo que lleva a unas copoliamidas.

Se pueden utilizar mezclas de poliamidas. Se utilizan ventajosamente la PA 6, PA 11, PA 12, la copoliamida con motivos 6 y motivos 11 (PA 6/11), la copoliamida con motivos 6 y motivos 12 (PA 6/12), y la copoliamida con base de caprolactama, hexametilenediamina y ácido adípico (PA 6/6-6). La ventaja de estas copoliamidas es que de este modo se puede seleccionar la temperatura de fusión de los injertos.

El grado de polimerización puede variar en grandes proporciones, según su valor, es una poliamida o un oligómero de poliamida. En el resto del texto se utilizan indistintamente las dos expresiones para los injertos.

Para que la poliamida tenga un terminación monoamina, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula:



en la que:

R_1 es el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,

R_2 es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alcenilo lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.

Ventajosamente, la poliamida de extremo amina tiene una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y preferentemente entre 2000 y 4000.

Los monómeros amino-ácidos o lactamas preferidos para la síntesis del oligómero monoaminado, de acuerdo con la invención, se seleccionan de entre la caprolactama, el ácido amino-11-undecanóico o la dodecalactama. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferidos son la laurilamina y la oleilamina.

La policondensación definida anteriormente se efectúa de acuerdo con los procedimientos habitualmente conocidos, por ejemplo, a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300 ºC, al vacío o en atmósfera inerte, con agitación de la mezcla reactiva. La longitud de la cadena media del oligómero viene determinada por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional de polimerización. Para el

cálculo de la longitud de la cadena media, se cuenta habitualmente una molécula del limitador de cadena para una cadena del oligómero.

La adición del oligómero monoaminado de poliamida a la estructura de poliolefina que contiene X se efectúa mediante la reacción de una función amina del oligómero con X. Ventajosamente, X lleva una función anhídrida o ácida, de este modo se crean unos enlaces amidas o imidas.

Se realiza la adición del oligómero de extremo amina a la estructura de poliolefina que contiene X, preferentemente en estado fundido. De este modo, en una extrusionadora, se puede amasar el oligómero y la estructura a una temperatura generalmente comprendida entre 230 y 280 ºC. El tiempo medio de permanencia del material fundido en la extrusionadora puede estar comprendido entre 15 segundos y 5 minutos, y preferentemente entre 1 y 3 minutos. El rendimiento de esta adición se evalúa mediante la extracción selectiva de los oligómeros de poliamida libres, es decir, aquellos que no han reaccionado para formar el copolímero injertado en bloques de poliamida final.

La preparación de este tipo de poliamidas de extremo amina, así como su adición a una estructura de poliolefina que contiene X se describe en las patentes US 3976720, US 3963799, US 5342886 y FR 2291225.

Los copolímeros injertados en bloques de poliamida utilizados en las composiciones termoplásticas, de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una organización nanoestructurada con unas láminas de poliamida de un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros.

Estos copolímeros tienen una muy buena resistencia a la deformación a unas temperaturas al menos iguales a 80 ºC y que pueden llegar hasta los 130 ºC, es decir, que no presentan ninguna rotura a 25 kPa.

Los copolímeros injertados que se utilizan en la invención pueden prepararse mediante una mezcla en estado fundido en extrusionadoras (mono o bi-tornillo), unas amasadoras BUSS, unas mezcladoras BRABENDER y en general los dispositivos habituales de mezcla de los termoplásticos y, preferentemente, las extrusionadoras bi-tornillo.

Éstos pueden prepararse en una etapa en una extrusionadora. En las primeras zonas, se introduce la estructura que contiene X (por ejemplo, un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico), la poliamida de extremo amina, después unas zonas más allá, los aditivos. También se pueden introducir todos los ingredientes en la primera zona de la extrusionadora.

En cuanto al polímero de etileno (C), se trata ventajosamente de polietileno que puede ser una mezcla de varios polímeros, y comprende al menos un 50 % y, preferentemente, un 75 % (en moles) de etileno, su densidad es inferior a 0,960 g/cm^3, preferentemente, comprendida entre 0,850 y 0,915 g/cm^3. El MFI (índice de viscosidad a 190 ºC, 2,16 kg) está comprendido ventajosamente entre 1 y 1000 g/10 min.

A modo de ejemplo de polietileno, se pueden citar:

- el polietileno de baja densidad (LDPE)

- el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE)

- el polietileno (mPE) obtenido mediante catálisis metalocénica, en particular, tal como el copolímero etileno-1-octeno

- los elastómeros EPR (caucho etileno-propileno)

- los elastómeros EPDM (etileno-propileno-dieno)

- las mezclas de polietileno con EPR o EPDM

- los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta un 60 % en peso de (met)acrilato y preferentemente de un 2 a un 40 %, los alquilos que pueden tener hasta 24 átomos de carbono; unos ejemplos de acrilato o metanocrilato son, en particular, el metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilexilo

- los copolímeros de etileno-acetato de vinilo o el propionato de vinilo.

Preferentemente, se utilizarán polietilenos de muy baja densidad, en particular, comprendida entre 0,850 y 0,870

g/cm^3.

Las composiciones termoplásticas utilizadas de acuerdo con la invención pueden comprender también agentes fluidificantes como sílice, etileno-bis-amida, estearato de calcio o estearato de magnesio. Éstas también pueden comprender agentes estabilizantes térmicos, antioxidantes, anti UV, cargas minerales y pigmentos de coloración.

DESCRIPCIÓN DE EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DEL COPOLÍMERO (B) INJERTADO DE LA INVENCIÓN:

Cuatro composiciones termoplásticas A1, B1, C1 y D1 que se presentan en forma de aleación co-continua nano-estructurada se realizan a partir de los siguientes compuestos, cuyos contenidos en peso por partes se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 1:

	A1	**B1**	**C1**	**D1**
LOTADER 4700	80			
LOTADER 7500		80		
LOTADER 3210			80	
LOTADER 3410				80
PA 6 mono NH_2	19	19	19	19,6
Irgafos 168	0,5	0,5	0,5	0,2
Irganox 1098	0,5	0,5	0,5	0,2

El Lotader 4700® de ARKEMA es un terpolímero de etileno-acrilato de etilo (29 % en peso)-anhídrido maleico (1,5 % en peso), con un MFI de 7 (g/10 min, medido a 190 ºC con una carga de 2,16 kg), de acuerdo con la norma ASTM D 1238.

El Lotader 7500® de ARKEMA es un terpolímero de etileno-acrilato de etilo (17,5 % en peso)-anhídrido maleico (2,9 % en peso), con un MFI de 70.

El Lotader 3210® de ARKEMA es un terpolímero de etileno-acrilato de butilo (6 % en peso)-anhídrido maleico (6 % en peso), con un MFI de 5.

El Lotader 3410 de ARKEMA es un terpolímero de etileno-acrilato de butilo (18 % en peso)-anhídrido maleico (3 % en peso), con un MFI de 5.

PA 6 mono NH_2 tiene una masa molecular de 2500 g/mol.

Irganox 1098 es un antioxidante de CIBA.

Irgafos 168 es un agente estabilizante de CIBA.

Estos compuestos se introducen en una extrusionadora bi-tornillo co-rotativa de tipo LEISTRITZ® LSM 306-34, con un perfil de temperaturas comprendido entre 240 ºC y 280 ºC, embolsando el producto obtenido después de la granulación.

EJEMPLOS

Realización de los ensayos: mezcla de PA-6, del copolímero (B) injertado y del PE de baja densidad mediante la formación de compuestos.

Las composiciones se obtienen mediante la formación de compuestos en una extrusionadora de doble tornillo WERNER 30, L/D 30 provista de un sistema de desgasificación y de un anillo de corte, con un caudal de 20 kg/h y una velocidad de 200 vueltas/min. Los perfiles de temperaturas utilizados son los siguientes: 270/270/270/270/270/270 ºC.

Los compuestos en gránulos se mezclan en seco y después se introducen en la tolva de alimentación.

Moldeo de las muestras:

Los gránulos se secan a presión reducida a una temperatura de 80 ºC y después se muelen mediante inyección en una prensa de inyección de tipo Krauss Maffel B1 (60 T de cierre) en las siguientes condiciones:

Temperatura materia a 240 – 260 ºC, molde a 40 ºC – Presión de inyección a 1100 bares.

Las probetas normalizadas (80 x 10 x 4 mm^3) obtenidas de este modo se acondicionan durante 14 días a 23 ºC y una de humedad relativa del 50 %.

Evaluación:

- Presión delante de la extrusionadora (P-cabeza): este valor expresado en bar, da una indicación de la viscosidad de fundido de la composición, si la presión es baja sucede lo mismo con la viscosidad.
- Resistencia a los choques en probetas previamente entalladas de tipo CHARPY, de acuerdo con la norma ISO 179-82, a diferentes temperaturas (23 ºC y -40 ºC).
- Índice de fluidez MFI de acuerdo con la norma ISO 1133 con un peso de 2,16 kg y a una temperatura de 235 ºC para las composiciones a base de PA 6.

Materias primas:

Las poliamidas sometidas a prueba son poliamidas PA 6 comercializadas por la sociedad Domamid con la referencia Domo 27.

El copolímero (B) injertado de acuerdo con la invención es la composición D1 anterior.

Los polímeros de etileno sometidos a prueba son:

Exxelor VA 1801® comercializado por Exxon: elastómero de etileno-propileno (EPR) injertado MAH (anhídrido maleico), de densidad d = 0,87 g/cm^3.

Exxelor VA 1803® comercializado por Exxon: copolímero de etileno-propileno injertado MAH (anhídrido maleico), de densidad d = 0,86 g/cm^3.

Exxelor VA 1840® comercializado por Exxon: copolímero de etileno-octeno injertado MAH (anhídrido maleico), de densidad d = 0,88 g/cm^3.

Fusabond MN493D® comercializado por Du Pont: copolímero de etileno-octeno injertado MAH (anhídrido maleico), de densidad d = 0,87 g/cm^3.

Engage 8200® comercializado por Dow-Du Pont: polietileno metaloceno, de densidad d = 0,87 g/cm^3.

Otro modificador de choque sometido a prueba: Lotader 3410® de ARKEMA, que es un terpolímero de etileno-acrilato de butilo (18 % en peso)-anhídrido maleico (3 % en peso), con un MFI de 5.

Resultados de ensayos:

Los resultado obtenidos con las diferentes composiciones tomando como base una resina PA-6 (80 % en peso de la mezcla) se reagrupan en la tabla 2 (los ejemplos 1 a 5, 7 y 8 son comparativos).

TABLA 2

ENSAYO	1	2	3	4	5	6	7	8
Modificador choque	20 % VA 1801	20 % VA 1803	20 % VA 1840	20 Fusabond MN493D	6 % Lotader 3410 14 % Engage 8200	6 % composición D1 14 % Engage 8200	20 % Lotader 3410	20 % Lotader 4700
P-cabeza (bar)	17	14	15	17	15	14	20	15
MFI (235 ºC, 2,16 kg)	5,4	7,1	6,5	5,8	5,3	8,7	1,5	5
Choque Charpy entallado a 23 ºC (kJ/m^2)	84	88	87	99	85	78	33	47
Choque Charpy entallado a -40 ºC (kJ/m^2)	14,8	22	17,6	25	17	25	10,5	10

Cabe destacar que estas composiciones a base de PA-6 y de la mezcla del copolímero injertado en bloques de poliamida y del polietileno de baja densidad presentan un compromiso de resistencia a los choques/fluidez mejorado notablemente con respecto a los otros modificadores de choque, en frío, en particular, a -40 ºC.

Esto es aún más sorprendente en tanto que el modificador de choque utilizado para nuestra invención no contiene funciones reactivas. Ahora bien, generalmente son éstas las que confieren unas buenas propiedades al choque. Comparando los ejemplos de la tabla 2, se observa que la mezcla de nuestra invención (ensayo 6) permite obtener unas propiedades de choque a 23 ºC equivalentes a las composiciones de poliamida modificadas de choque generalmente utilizadas. En frío, el modificador de choque aplicado en nuestra invención es incluso más eficaz en la poliamida que los que se utilizan normalmente (+47 % al choque Charpy entallado a -40 ºC con respecto a la composición del ensayo 5 reactivo equivalente).

Además, la combinación de poliamida modificadora de choque de nuestra invención tiene una mejor fluidez que las otras formulaciones de poliamida resistentes al choque (MFI más elevada y P-cabeza inferior).

REIVINDICACIONES

1. Composición a base de resina termoplástica de poliamida resistente al choque, que comprende conjuntamente:

- de un 60 a un 98 % en peso de resina de poliamida (A), y

- de un 2 a un 40 % en peso de una mezcla de al menos un copolímero (B) injertado en bloques de poliamida constituido por una estructura de poliolefina y un injerto de poliamida en el que los injertos se unen a la estructura mediante los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida de extremo amina, fijándose los restos del monómero insaturado (X) a la estructura mediante un injerto o copolimerización desde su doble enlace, y un polímero de etileno (C) no reactivo miscible con (B) y con una densidad inferior a 0,960 g/cm^3.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polímero de etileno (C) no reactivo tiene una densidad inferior a 0,915 g/cm^3.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada por que** el porcentaje en peso del copolímero (B) en la mezcla entre los copolímeros (B) y (C) está comprendido entre un 10 y un 99 %.

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la estructura de polietileno que contiene X del copolímero (B) se selecciona de entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** los injertos de poliamida del copolímero (B) son de poliamida 6 monoNH_2, poliamida 11 monoNH_2 o copoliamida 6/11 monoNH_2.

6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** los injertos de poliamida tienen una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y, preferentemente, entre 2000 y 4000.

7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el polímero de etileno (C) se selecciona de entre el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE), el polietileno (mPE) obtenido mediante catálisis metalocénica, el copolímero etileno-1-octeno, los elastómeros caucho-etileno-propileno (EPR), los elastómeros etileno-propileno-dieno (EPDM), los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta un 60 % en peso de (met)acrilato y, preferentemente, de un 2 a un 40 %, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, o una mezcla de al menos dos de estos polímeros.

8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada por que** el polímero de etileno (C) tiene una densidad comprendida entre 0,850 y 0,870 g/cm^3.

9. Procedimiento para la obtención de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende:

- una etapa de fabricación del copolímero (B) injertado en bloques de poliamida, mediante extrusión reactiva a partir de un polímero seleccionado de entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico, y una poliamida mono NH_2,

- una etapa de introducción de dicho copolímero (B), de la resina de poliamida PA y del polímero de etileno (C) y de la mezcla mediante extrusión.

10. Utilización de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la fabricación de productos o piezas obtenidos mediante inyección o mediante extrusión.