(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 431 930**

(51) Int. Cl.:

C09J 123/08	(2006.01)
C09J 151/06	(2006.01)
C08L 23/02	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08G 81/02	(2006.01)
C08L 51/06	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2001** **E 09159195 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 2105463**

(54) Título: **Mezclas de copolímeros injertados en bloques de poliamida y de poliolefinas flexibles**

(30) Prioridad:

06.10.2000 FR 0012787

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2013

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

COURT, FRANÇOIS;
HERT, MARIUS;
ROBERT, PATRICE y
BAUMERT, MARTIN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 431 930 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

Mezclas de copolímeros injertados en bloques de poliamida y de poliolefinas flexibles

Campo de la invención

La presente invención se refiere a unas mezclas que comprenden entre un 1 y un 100 % de copolímeros injertados en bloques de (co)poliamida y entre un 99 y un 0 % de poliolefinas flexibles. Las poliolefinas flexibles pueden ser, por ejemplo, copolímeros del etileno y de un (met)acrilato de alquilo y los copolímeros injertados en bloques de (co)poliamida están constituidos por un tronco de poliolefina en el cual se unen unos injertos de poliamida. De manera más precisa, el copolímero injertado en bloques de poliamida se obtiene, por ejemplo, mediante la reacción de una (co)poliamida que tiene un extremo de cadena terminado por un grupo amina sobre una poliolefina que contiene unos grupos anhídrido de ácido incorporados o bien mediante polimerización, o mediante el injerto de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

Problema técnico

Las poliolefinas flexibles, con un módulo elástico en flexión inferior a 100 MPa a 23 ºC presentan unos puntos de fusión cristalina comprendidos entre 100 ºC y 60 ºC, y se caracterizan por un descenso importante del módulo elástico, desde el momento en que la temperatura se aproxima al punto de fusión, lo que imposibilita por lo general su uso en un entorno caracterizado por ascensos importantes de la temperatura como, por ejemplo, el interior de un habitáculo automóvil o una exposición a pleno sol. Estas poliolefinas flexibles son, por ejemplo, unos copolímeros del etileno y de un comonómero como una alfaolefina, el acetato de vinilo o un (met)acrilato de alquilo.

Técnica anterior

La patente US 3976720 describe unos copolímeros injertados en bloques de poliamida y su uso como agente compatibilizante en unas mezclas de poliamida y de poliolefina. Se comienza por realizar la polimerización de la caprolactama en presencia de la N-hexilamina para obtener una PA 6 que tiene un extremo amina y un extremo alquilo. A continuación esta PA 6 se une a un tronco constituido por un copolímero del etileno y del anhídrido maleico mediante reacción del anhídrido con el extremo amina de la PA 6. Se obtiene de este modo un copolímero injertado en bloques de poliamida que se utiliza a razón de entre 2 y 5 partes en peso para compatibilizar unas mezclas que comprenden entre 75 y 80 partes de PA 6 y entre 20 y 25 partes de polietileno de alta densidad (HDPE). En estas mezclas el polietileno se dispersa en forma de nódulos de entre 0,3 y 0,5 µm en la poliamida.

La patente US 3963799 está muy próxima a la anterior, en esta se precisa que el módulo de flexión de las mezclas de PA 6, de HDPE y de agente compatibilizante es del orden de entre 210.000 psi y 350.000 psi, esto es de 1.400 a 2.200 MPa.

La patente EP 1036817 describe unos copolímeros injertados similares a los descritos en las patentes US mencionadas más arriba y su uso como imprimación, ligante para tintas o para pinturas sobre un sustrato de poliolefina. Para estos usos los copolímeros se aplican disueltos en el tolueno.

La patente US 5 342 886 describe unas mezclas de polímeros que comprenden un agente compatibilizante y, de manera más particular, unas mezclas de poliamida y de polipropileno. El agente compatibilizante está constituido por un tronco de polipropileno en el cual están unidos unos injertos de poliamida. Se prepara este agente compatibilizante a partir de un polipropileno homopolímero o copolímero (el tronco) en el cual se injerta anhídrido maleico. Se prepara por separado poliamida con terminación monoamina, es decir que tiene un extremo amina y un extremo alquilo. A continuación mediante su mezcla en estado fundido la poliamida monoaminada se fija en el tronco de polipropileno mediante la reacción entre la función amina y el anhídrido maleico.

Ahora se ha descubierto que estos copolímeros injertados en bloques de poliamida se organizan en una estructura a escala nanométrica lo que les confiere unas propiedades de resistencia termo-mecánicas excepcionales. De una forma inesperada, estas propiedades se mantienen volviendo a dispersar estos copolímeros injertados en bloques de poliamida en unas poliolefinas flexibles como los polímeros flexibles del etileno.

De este modo, cuando se desea aumentar la temperatura de uso de una poliolefina flexible se la puede modificar fijando en esta un injerto de poliamida. Si el tronco de la poliolefina flexible no contiene ningún sitio reactivo para la fijación del injerto, es preciso en primer lugar introducirlo mediante su injertado sobre el tronco. Según las propiedades buscadas, no es necesario fijar los injertos en toda la poliolefina flexible, sino que basta con hacerlo únicamente en una fracción de esta poliolefina flexible [esto se hace *in situ*]. También se puede mezclar esta parte modificada con el resto de la poliolefina flexible. También se puede, para aumentar la temperatura de uso de una poliolefina flexible, añadir a esta otra poliolefina pero que contiene unos injertos de poliamida. De preferencia, esta otra poliolefina debe ser compatible con la poliolefina flexible. Según la proporción añadida, esta poliolefina debe, de

preferencia, tener una flexibilidad tal que la flexibilidad de la mezcla no se vea excesivamente modificada.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla que comprende en peso, haciendo un total del 100 %:

➢ entre un 1 y un 100 % de un copolímero injertado en bloques de poliamida constituido por un tronco de poliolefina seleccionado entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico y por una media de al menos un injerto de poliamida en el que:

- los injertos están unidos al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina;

- los restos del monómero insaturado (X) están fijados en el tronco mediante copolimerización desde su doble enlace.

➢ entre un 99 y un 0 % de una poliolefina flexible con un módulo elástico en flexión inferior a 150 MPa a 23 ºC y que presenta un punto de fusión cristalina comprendido entre 60 ºC y 100 ºC,

caracterizada porque:

- (X) es el anhídrido maleico;

- la masa molar de los injertos está comprendida entre 2.000 y 4.000 g /mol;

- hay de media entre 1,3 y 10 moles de X unidos sobre el tronco de poliolefina.

Estos copolímeros injertados en bloques de poliamida se organizan en una estructura a escala nanométrica lo que les confiere unas propiedades de resistencia termo-mecánicas excepcionales. El carácter nanométrico es aun más marcado cuando la cantidad de poliamida con respecto al tronco está dentro de determinadas proporciones.

Las mezclas de la presente invención se caracterizan por una meseta de módulo elástico, más allá del punto de fusión de la poliolefina flexible lo que se traduce en la práctica en una mejora de las propiedades de fluencia en caliente y unas posibilidades de uso a unas temperaturas claramente superiores a las de la poliolefina flexible utilizada sola. Dichas propiedades se buscan en especial para el revestimiento de cables, en las piezas estéticas para el revestimiento interior de los coches como las pieles termoforradas, termoformadas, calandradas o hechas mediante *Slush molding*, en las lonas y las geomembranas expuestas al exterior así como en los adhesivos.

La presente invención también se refiere a un adhesivo constituido esencialmente por las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina flexible. De preferencia, la mezcla se reduce a polvo y a continuación se dispone este polvo entre los sustratos que hay que pegar. Se puede depositar, por ejemplo, el polvo en uno u otro de los sustratos, o incluso en los dos sustratos, a continuación se presiona uno sobre el otro calentando al mismo tiempo lo suficiente para que el polvo se funda. Se obtiene el pegado al enfriarse.

La presente invención también se refiere a unas películas que se pueden obtener mediante la extrusión de las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina flexible.

La presente invención también se refiere a las lonas o geomembranas que se pueden obtener mediante la extrusión de las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina flexible. Estas lonas o geomembranas están de manera ventajosa constituidas por al menos una capa de las mezclas anteriores asociadas a un soporte. De preferencia, se obtienen mediante el recubrimiento por extrusión sobre un soporte que puede ser un no tejido, un tejido, por ejemplo de PET, o una reja de PET.

La presente invención también se refiere a todos los productos que se obtienen mediante calandrado, en efecto las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina flexible se transforman muy fácilmente mediante este procedimiento y no se pegan a los rodillos de las máquinas de calandrado.

La presente invención también se refiere a los cables eléctricos o de telecomunicaciones que comprenden una capa de protección a base de las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina flexible. De manera ventajosa, la capa utilizada en los cables eléctricos contiene también un retardador del fuego como, por ejemplo, el hidróxido de magnesio.

La presente invención también se refiere al uso de las mezclas anteriores del copolímero injertado y de la poliolefina

flexible en forma de polvo en el procedimiento “slush molding” así como los objetos que se obtienen. El término “slush molding” que utiliza el experto en la materia designa un procedimiento de moldeo mediante el flujo libre del polvo sobre un molde caliente (denominado de aquí en adelante procedimiento *slush molding*). El *slush molding* se utiliza para la fabricación de piles para salpicaderos, paneles de puertas y consolas en el sector del automóvil. El polvo entra en contacto con el molde caliente por ejemplo mediante la técnica del flujo libre, por fusión el polvo forma una piel. Estas pieles tienen un tacto muy suave y no tienen tensiones residuales lo que permite evitar durante el envejecimiento de la piel el riesgo de aparición de grietas provocadas por tensiones residuales al relajarse. La invención también se refiere a los objetos obtenidos mediante este procedimiento de *slush molding* y rotomoldeado.

Descripción detallada de la invención

En cuanto a la poliolefina flexible, es un homopolímero de una olefina o un copolímero de al menos una alfaolefina y de al menos otro monómero copolimerizable, siempre y cuando obviamente se cumplan las condiciones de módulo y de punto de fusión cristalina.

De manera ventajosa, la poliolefina flexible se selecciona entre los polietilenos homo- o copolímeros.

A título de comonómeros, se pueden citar:

- las alfaolefinas, de manera ventajosa las que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono.

Ejemplos de alfaolefinas que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono como comonómeros eventuales comprenden el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. Estas alfaolefinas se pueden utilizar solas o mezcladas de dos en dos o con más de dos.

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo, los alquilos que pueden tener hasta 24 átomos de carbono.

Ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son, en particular, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo.

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

- los epóxidos insaturados.

Ejemplos de epóxidos insaturados son, en particular:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos como el alilglicidiléter, el vinilglicidiléther, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo; y

- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidil-carboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y el endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato;

- los ácidos carboxílicos insaturados, sus sales, sus anhídridos.

Ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado son, en particular, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, el anhídrido tetrahidroftálico.

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

La poliolefina flexible puede comprender varios comonómeros.

A título de ejemplo, 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 obtenido mediante catálisis de metaloceno, es decir los polímeros obtenidos mediante la copolimerización de etileno y de alfaolefina como propileno, buteno, hexeno u octeno en presencia de un catalizador monositio constituido, de manera general, por un átomo de circonio o de titanio y por dos moléculas cíclicas alquilo fijadas en el metal. De manera más específica, los catalizadores de metaloceno están compuestos de forma habitual por dos ciclos ciclopentadienicos fijados en el metal. Estos catalizadores se utilizan habitualmente con aluminoxanos como cocatalizadores o activadores, de preferencia el metilaluminoxano (MAO). El hafnio también se puede utilizar como metal al cual se fija el ciclopentadieno. Otros metalocenos pueden incluir metales de transición de los grupos IV A, V A y VI A. También se pueden utilizar metales de la serie de las lantamidas;

- los elastómeros EPR (etileno - propileno - goma);

- 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, de preferencia, entre un 2 y un 40 %;

- los copolímeros de etileno (met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico obtenidos mediante la copolimerización de los tres monómeros, siendo las proporciones de (met)acrilato como los copolímeros anteriores, siendo la cantidad de anhídrido maleico de hasta un 10 % y, de preferencia, entre un 0,2 y un 6 % en peso;

- los copolímeros de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico obtenidos mediante la copolimerización de los tres monómeros, siendo las proporciones las mismas que en el copolímero anterior.

A título de ejemplo, se pueden citar los copolímeros flexibles del etileno, como los copolímeros obtenidos por vía radicalaria a alta presión del etileno con acetato de vinilo, ésteres (met)acrílicos del ácido (met)acrílico y de un alcohol que tiene entre 1 y 24 átomos de carbono y, de manera ventajosa, entre 1 y 9 , los terpolímeros radicalarios que utilizan además un tercer monómero seleccionado entre los monómeros insaturados copolimerizables con el etileno como el ácido acrílico, el anhídrido maleico, el metacrilato de glicidilo. Estos copolímeros flexibles también pueden ser unos copolímeros del etileno con alfaolefinas de entre 3 y 8 átomos de carbono, como los EPR, los copolímeros de muy baja intensidad del etileno con buteno del hexeno o del octeno con una densidad comprendida entre 0,870 y 0,910 g/cm^3 obtenidas mediante catálisis de metaloceno o Ziegler - Natta. Por poliolefinas flexibles, también se entiende las mezclas de dos o varias poliolefinas flexibles.

La invención resulta especialmente útil para los copolímeros del etileno y de los (met)acrilatos de alquilo. El alquilo puede tener hasta 24 átomos de carbono. De preferencia los (met)acrilatos se seleccionan entre los que se han citado con anterioridad. Estos copolímeros comprenden de manera ventajosa hasta un 40 % en peso de (met)acrilato y, de preferencia, entre un 3 y un 35 %. Su MFI está de manera ventajosa comprendido entre 0,1 y 50 (a 190 ºC - 2,16 kg).

De manera ventajosa, el módulo de flexión está comprendido entre 5 y 150.

En cuanto al copolímero injertado en bloques de poliamida, se puede obtener mediante la reacción de una poliamida con extremo amina con los restos de un monómero insaturado X fijado mediante copolimerización en un tronco de poliolefina.

Este monómero X es el anhídrido maleico.

En cuanto al tronco de poliolefina, se selecciona entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

En cuanto a los (met)acrilatos de alquilo, los alquilos pueden tener hasta 24 átomos de carbono, ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son, en particular, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo.

Se utilizan de manera ventajosa los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico que comprenden entre un 0,2 y un 10 % en peso de anhídrido maleico, entre un 0 y un 40 % , y de preferencia entre un 5 y un 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 5 y 100 (190 ºC - 2,16 kg). La temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 100 ºC.

Hay de media entre 1,3 y 10 moles de X por cadena fijados en el tronco de poliolefina y mejor aun entre 1,3 y 7. El experto en la materia puede determinar fácilmente mediante análisis FTIR el número de estos moles de X.

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

- de uno o varios aminoácidos, como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico de una o varias lactamas como la caprolactama, oenantolactama y laurilactama;

- de una o varias sales o mezclas de diaminas como la hexametileno-diamina, la dodecametilenodiamina, la metaxililenodiamina, el bis-p aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina con diácidos como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico;

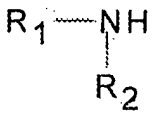
- o unas mezclas de varios monómeros, lo que conduce a unas copoliamidas.

Se pueden utilizar unas mezclas de poliamidas o unas copoliamidas. Se utiliza de manera ventajosa la PA 6, la PA 11, la 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, hexametilenodiamina y ácido adípico (PA 6/6-6). La ventaja de las copoliamidas es que se puede seleccionar la temperatura de fusión de los injertos.

De manera ventajosa, los injertos son unos homopolímeros constituidos por restos de caprolactama, de ácido amino-11-undecanoico o de dodecalactama o unas copoliamidas constituidas por restos seleccionados entre al menos dos de los tres monómeros anteriores.

El grado de polimerización puede variar considerablemente, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida. De aquí en adelante en el texto, se utilizarán indistintamente las dos expresiones para los injertos.

Para que la poliamida tenga una 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.

La poliamida con extremo amina tiene una masa molar comprendida entre 2.000 y 4.000 g/mol.

Los monómeros amino-ácidos o lactamas preferentes para la síntesis del oligómero monoaminado de acuerdo con la invención se seleccionan entre la caprolactama, el ácido amino-11-undecanoico o la dodecalactama. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferentes son la laurilamina y la oleilamina. La policondensación definida con anterioridad se lleva a cabo de acuerdo con los procedimientos habitualmente conocidos, por ejemplo a una temperatura comprendida por lo general entre 200 y 300 ºC, al vacío o en atmósfera inerte, con agitación de la mezcla reactiva. La longitud de 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 cadena media, se cuenta habitualmente una molécula de limitador de cadena por una cadena de oligómero.

La adición del oligómero monoaminado de poliamida en el tronco de poliolefina que contiene X se lleva a cabo mediante la reacción de una función amina del oligómero con X. De manera ventajosa X lleva una función anhídrido o ácido, de este modo se crean unos enlaces amidas o imidas.

Se lleva a cabo la adición del oligómero con extremo amina en el tronco de poliolefina que contiene X, de preferencia en estado fundido. De este modo se puede, en una extrusora, mezclar el oligómero y el tronco a una temperatura por lo general comprendida entre 230 y 250 ºC. El tiempo medio de permanencia del material fundido en la extrusora puede estar comprendido entre 15 segundos y 5 minutos, y de preferencia entre 1 y 3 minutos. El rendimiento de esta adición se evalúa mediante la extracción selectiva de los oligómeros de poliamida libres, es decir los que no han reaccionado para formar el copolímero final injertado en bloques de poliamida.

La preparación de dichas poliamidas con extremo amina así como su adición en un tronco 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 de la presente invención se caracterizan por una organización nano estructurada con unas laminillas de poliamida, con un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros.

De manera ventajosa, la proporción de copolímero injertado en bloques de poliamida es de entre un 5 y un 50 % para respectivamente entre un 95 y un 50 % de poliolefina flexible.

Las mezclas de la invención tienen una muy buena resistencia a la fluencia a unas temperaturas al menos iguales a 80 ºC y que pueden llegar hasta los 130 ºC, es decir que no presentan rotura bajo 25 kPa.

Las mezclas de la invención se pueden preparar mediante la mezcla en el estado fundido en unas extrusoras (mono o bi tornillo), unos mezcladores BUSS, unos mezcladores BRABENDER y en general los dispositivos habituales de mezcla de los termoplásticos y, de preferencia, las extrusoras bi tornillo. Las mezclas de la invención también pueden comprender unos agentes fluidificantes como sílice, etileno-bis-amida, estearato de calcio o estearato de magnesio. También pueden comprender antioxidantes, anti rayos UV, cargas minerales y pigmentos de coloración.

Las mezclas de la invención se pueden preparar en una etapa en una extrusora. En las primeras zonas se introduce el tronco que contiene X (por ejemplo un copolímero etileno-(metacrilato de alquilo-anhídrido maleico), la poliamida con extremo amina y, a continuación, algunas zonas más lejos la poliolefina flexible. También se pueden introducir todos los ingredientes mezclados mediante *dry blend* en la primera zona de la extrusora.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

Se mezcla un terpolímero de etileno, con un módulo de flexión de 30 MPa, con una masa en moles media en peso M_p de 95.000 g/mol con un 28 % en peso de acrilato de etilo y un 1,2 % en peso de anhídrido maleico copolimerizado con un *melt index* igual a 6 g/10 min (bajo 2,16 kg/190 ºC) en una extrusora de doble tornillo co-rotativa Leistritz® provista de varias zonas de mezclado, que tiene un perfil de temperatura entre 180 y 220 ºC, con una policaprolactama de masa molecular de 2.500 g/mol con terminación amina, sintetizado de acuerdo con el método descrito en la patente US 5342886. Este terpolímero contiene de media 1 anhídrido por cadena. Las proporciones introducidas en la extrusora son tales que la relación poliolefina del tronco / poliamida con terminación amina es, en peso, de 80/20.

El producto obtenido está constituido, en peso, por un 50 % del terpolímero en el cual está fijado un injerto de poliamida, por un 14 % de PA 6 con terminación amina y por un 36 % del terpolímero.

El producto así realizado se analiza mediante microscopía electrónica por transmisión, mostrando la fase poliamida mediante un tratamiento que consiste en hacer unos cortes ultrafinos y a continuación en tratarlos en una solución acuosa de ácido fosfotungsténico durante 30 min a 60 ºC; la PA aparece sombreada. La morfología de esta aleación se caracteriza por unas partículas de poliamida de tamaño medio comprendido entre 1 y 3 micrones. Las propiedades termomecánicas de este producto son mediocres y se rompe al cabo de un tiempo inferior a 1 min bajo una tensión de 25 kPa a 150 ºC.

Ejemplo 2

Se reproduce una reacción de injertado en una extrusora en las condiciones del ejemplo 1, con la poliamida con extremo amina del ejemplo 1 y un terpolímero de etileno-acrilato de etilo-anhídrido maleico con una M_p 50.000 que tiene una composición en peso respectiva de 77/20/3 de comonómeros, un punto de fusión de 76 ºC, un módulo de flexión de 30 MPa y un *melt flow index* de 70 g/10 min (bajo 2,16 kg/190 ºC). Este terpolímero contiene 2,3 anhídrido por cadena. Las proporciones introducidas en la extrusora son tales que la relación poliolefina del tronco / poliamida con terminación amina es, en peso, de 80/20 y la relación de las funciones amina con respecto a las funciones anhídrido maleico es de 0,35. El análisis mediante MEB muestra que el polímero obtenido está organizado en laminillas que tienen un espesor del orden de 10 nm. Este polímero se caracteriza por una meseta de módulo elástico comprendida entre 9 y 3 MPa, entre 80 º y 180 ºC. Este polímero tiene un alargamiento de un 8 % en prueba de fluencia bajo una tensión de 50 kPa a 180ºC.

El análisis del polímero obtenido muestra que contiene (i) un 50 % en peso del terpolímero en el cual se fijan unos injertos de poliamida, (ii) un 45 % de terpolímero, con un módulo de flexión de 30 MPa, que no ha reaccionado con la poliamida con extremo amina, y (iii) un 5 % de PA 6 con terminación amina.

Ejemplo 3

Se reproduce una reacción de injertado de acuerdo con el ejemplo 1 con un terpolímero radicalario etileno / acrilato

de butilo / anhídrido maleico con una M_p de 105.000, con una composición respectiva en peso 80 / 17 / 3, con un punto de fusión igual a 95 ºC, con un módulo de flexión de 60 MPa y con un MFI de 5 g/10 min (bajo 2,16 kg/ 190 ºC) y una PA 6 monoamina con una masa molecular de 2.400 g/mol. Este terpolímero contiene 4,8 anhídrido por cadena. Las proporciones introducidas en la extrusora son tales que la relación poliolefina del tronco / poliamida con terminación amina es, en peso, de 80/20.

El polímero obtenido está nano-estructurado. Se caracteriza por una meseta elástica comprendida entre 10 y 8 MPa entre 100 ºC y 180 ºC. Este polímero tiene un alargamiento del 5 % en la prueba de fluencia bajo una tensión de 200 kPa a 120 ºC. Este polímero tiene un alargamiento del 8 % en la prueba de fluencia bajo una tensión de 50 kPa a 180 ºC.

El análisis de este polímero muestra que contiene más del 50 % del terpolímero en el cual se fijan unos injertos de poliamida por tronco (el terpolímero) (ii) siendo el otro 50 % terpolímero, con un módulo de flexión de 60 MPa, que no ha reaccionado con la poliamida con extremo amina y un poco de PA 6 con terminación amina.

Ejemplo 4

Las poliolefinas flexibles se mezclan en una extrusora bi-tornillo, con un perfil térmico comprendido entre 180 y 220 ºC, con el polímero nano-estructurado obtenido en el ejemplo 3. Se prueban a continuación la resistencia a la fluencia de estas poliolefinas modificadas a diferentes temperaturas y con diferentes cargas. El análisis del comportamiento de estos materiales se ofrece en la tabla 1. En esta se muestra la resistencia a la fluencia de las poliolefinas modificadas con un copolímero injertado en bloques de PA 6. Las composiciones son en peso.

- El Evatane® 28,05 es un copolímero EVA con un contenido en acetato de vinilo, en peso, del 28 % y un MFI (190 ºC/2,16 kg) de 5 g/10 min.

- El Lotryl® 30 BA 02 es un copolímero de etileno con acrilato de n-butilo con un contenido en peso de acrilato del 30 % y que tiene un MFI de 2 g/10 min (190 ºC/2,16 kg).

En la columna “contenido” de la tabla 1 se indican respectivamente la cantidad de Evatane® o de Lotryl® y del polímero obtenido en el ejemplo 3. Este polímero del ejemplo 3 es, a su vez, una mezcla que contiene un 50 % de terpolímero en el cual se fijan unos injertos de PA, terpolímero, terpolímero que solo tiene un injerto y un poco de PA 6 con extremo amina.

Tabla 1

Composición	Contenido	Temperatura ºC	Tensión kPa	Alargamiento (%)	Tiempo
Evatane 2805	100/0	120	25	Rotura	36 s
	100/0	100	25	Rotura	70 s
	100/0	80	25	Rotura	2 min 30
	70/30	120	25	Rotura	120 s
	70/30	100	25	Rotura	4 min 30
	70/30	80	25	30 %	> 20 min
	50/50	80	25	10 %	> 20 min

(continuación)

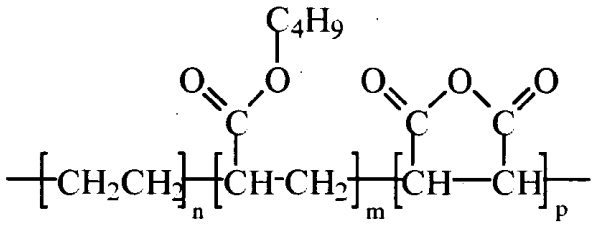
Composición	Contenido	Temperatura ºC	Tensión kPa	Alargamiento (%)	Tiempo
Lotryl 30 BA 02	100/0	120	25	Rotura	60 s
	100/0	100	25	Rotura	90 s
	100/0	80	25	225 %	> 20 min
	80/20	100	25	Rotura	4 min
	80/20	80	25	50 %	> 20 min
	70/30	120	25	80 %	> 20 min
	70/30	100	25	70 %	> 20 min
	70/30	80	25	15 %	> 20 min
	50/50	120	100	30 %	> 20 min

Ejemplo 5

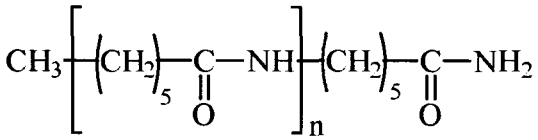
I) Características de los productos utilizados

1.1) Tronco de poliolefina que comprende anhídrido maleico. El Lotader® utilizado para la síntesis del Lotader injertado en PA es un terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido maleico cuyas características son:

Nombre del producto	% en masa teórico de MAH	% en masa teórico de BA	MFI (2,16 kg/190 ºC) teórico	Densidad (g/cm^3)	Pto. de fusión (ºC)
LOTADER 3410	de 3,3 a 3,5	37	de 3 a 6	0,9	95



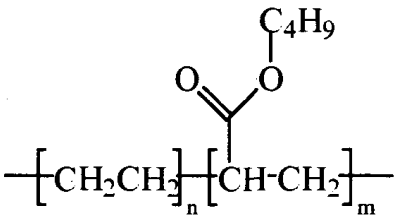
1.2) Características del oligómero de poliamida con extremo amina: el oligómero utilizado es poliamida 6 mono NH2 cuya fórmula es:



	Masa molecular
PA6 mono NH2	2.445

1.3) Características de la poliolefina flexible (Lotryl®). El Lotryl® utilizado es un copolímero etileno-acrilato de butilo cuyas características son:

Nombre del producto	% en masa teórico de BA	MFI (2,16 kg/190 ºC) teórico	Densidad (g/cm^3)	Pto. de fusión (ºC)
LOTRYL 30 BA 02	30	2	0,93	78



II) Parte experimental:

A) Procedimiento en dos etapas, se realiza en primer lugar la fijación de la poliamida con extremo amina en el tronco y a continuación se diluye en la poliolefina flexible.

A1) Etapa de síntesis del Lotader injertado en PA mono NH2 (fijación de la poliamida con extremo amina en el tronco). La fijación se realiza en una extrusora Leistritz en las siguientes condiciones (en peso): se mezclan un 80 % de Lotader® 3410 y un 20 % de PA6 mono NH2 mediante *Dry blend* y se introducen en la extrusora:

Perfil térmico zonas de 1 a 9	200 - 210 - 220 - 220 - 220 - 210 - 200 - 180 - 180 ºC
Velocidad del tornillo	75 g/min
Caudal	10 kg/h

A2) Etapa de disolución del Lotader injertado en PA mono NH2 en el Lotryl®. La disolución en el Lotryl 30 BA 02 se realiza en una extrusora Leistritz a 220 ºC, se utilizan en peso 50 partes del producto obtenido en la etapa A1 y 50 partes de Lotryl®.

B) Procedimiento en una etapa, se realiza la fijación de la poliamida con extremo amina en el tronco y de forma simultánea la disolución en la poliolefina flexible en la extrusora. El injerto y la disolución se realizan al mismo tiempo en la extrusora Leistritz en las siguientes condiciones (en peso): se mezclan y combinan un 40 % de Lotader® 3410, un 10 % de PA6 mono NH2 y un 50 % de Lotryl® 30 BA 02 mediante *Dry blend*:

Perfil térmico zonas de 1 a 9	200 - 210 - 220 - 220 - 220 - 210 - 200 - 180 - 180 ºC
Velocidad del tornillo	75 g/min
Caudal	10 kg/h

III) Evaluación de las propiedades termomecánicas de los compuestos: comparación de los compuestos en una y dos etapas.

A) Propiedades termomecánicas de los compuestos: Resistencia a la fluencia (método interno). Esta propiedad se evalúa mediante una medición de la resistencia a la fluencia a 100 ºC y 120 ºC con diferentes cargas. Se cortan unas muestras IFC (instituto francés del caucho) en unas placas de 2 mm de espesor preparadas mediante su comprensión en una prensa Enerpac®. Las placas de Lotader injertado en PA, así como los productos diluidos se preparan a 240 ºC. La muestra debe mantenerse bajo una carga de 1 bar a 100 ºC y 0,5 bares a 120 ºC durante al menos 20 min.

B) Propiedades mecánicas de los compuestos: las propiedades mecánicas se evalúan mediante la medición de la resistencia y del alargamiento de rotura (pesas ISO 527, velocidad 100 mm/min).

Los resultados se recogen en la siguiente tabla 2:

Producto	Fluencia a 100 ºC bajo 100 kPa	Fluencia a 120 ºC bajo 50 kPa	Fluencia a 120 ºC bajo 100 kPa	Resistencia y alargamiento de rotura
Lotader 3410	Fluencia en 2 min bajo 25 kPa	Fluencia en 70 s bajo 25 kPa	Fluencia	10 MPa 700 %
Lotryl 30 BA 02	> Fluencia en 90 s bajo 25 kPa	Fluencia en 60 min bajo 25 kPa	Fluencia	6 MPa 850 %
Obtenido en 2 etapas	> 20 min Alargamiento 30 %	> 20 min Alargamiento 15 %	> 20 min Alargamiento 30 %	102+/-06 MPa 501+/-20 %
Obtenido en 1 etapa	> 20 min Alargamiento 25 %	> 20 min Alargamiento 20 %	> 20 min Alargamiento 30 %	11,0+/-1,1 MPa 541+/-37 %

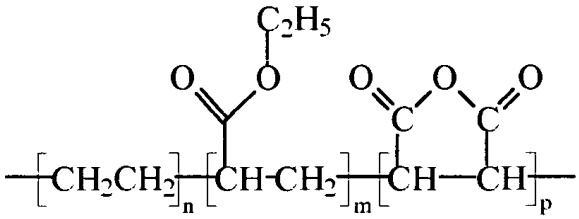
IV) Resultados de la evaluación de la morfología.

Se han realizado unos cortes ultrafinos a -100 ºC y a continuación se han tratado en una solución de ácido fosfotungsténico al 2 % en el agua durante 30 min a 60 ºC antes de examinarlos mediante microscopía electrónica de transmisión. La diferencia entre los productos obtenidos en 1 o 2 etapas es pequeña: se obtiene en los dos casos una dispersión homogénea del LOTADER que comprende los injertos de poliamida, conduciendo el procedimiento en una etapa a una estructuración más visible de este último.

Ejemplo 6 (Adhesivo)

Se han utilizado los siguientes productos:

El **LOTADER® 7500** es un terpolímero de etileno - acrilato de etilo - anhídrido maleico.



Propiedades del LOTADER 7500:

% en masa de MAH (anhídrido maleico)	% en masa de acrilato de etilo	IF[a)] índice de fluidez (*melt index*)	M_n	M_p	M_p/M_n	*Shore* A	Punto de fusión (ºC)
2,9	17,5	70	8.000	50.000	6,25	82	83
[a)] (2,16 kg/190 ºC)							

LOTADER-g-PA6/11: es el LOTADER 7500 injertado con un 20 % de copoliamida 6/11 mono NH_2 preparado mediante extrusión en una extrusora LEISTRITZ. La copoliamida 6/11 tiene una composición de 55/45 (caprolactama/amino-11-undecanoico), una Mn = 3.200 g/mol y es mono-NH_2 terminada.

Propiedades del LOTADER 7500 injertado en PA6/11 (7500-6/11):

% en masa de PA6/11	IF[a)]	CR (MPa) Resistencia a la rotura	AR (%) Alargamiento de rotura	Punto de fusión (ºC)
20	9	13	400	83,151
[a)] (2,16 kg/190 ºC)				

Se han criotriturado los dos productos. Se han realizado los ensayos en un aparato de pulverización. Se han probado tres tipos de soporte:

- Moqueta de PP sobre lámina de aluminio con refuerzo de poliéster.
- No tejido gris sobre espuma de PE.
- No tejido gris sobre fieltro blanco.

La moqueta de PP sobre lámina de aluminio se ha seleccionado entre otras razones por su resistencia térmica con el fin de realizar unas pruebas de resistencia térmica a 120 ºC. El peso de aplicación se ha fijado en 20 g/m^3 y la temperatura de la prensa de fijación era variable en 100, 120, 140, 160, 180 y 200 ºC. Se ha realizado también un ensayo con un pegado por vapor.

En las siguientes tablas se exponen los ensayos realizados. La adhesión se evalúa de forma cualitativa (el signo - indica un mal resultado, el signo + indica un buen resultado, ++ un mejor resultado, etc.).

Pegado: Moqueta de PP sobre lámina de aluminio con refuerzo de poliéster

Prensa 15 s/ 0,35 bares	Lotader 7500	Lotader 7500 injertado en coPA 6/11
100 ºC	++	
120 ºC	++	
140 ºC	++	+
Resistencia térmica (120 ºC)	Despegado tras 9 min	No se despega

Pegado: No tejido gris sobre espuma de PE

Prensa 15 s/ 0,35 bares	Lotader 7500	Lotader 7500 injertado en coPA 6/11
100 ºC	-	
120 ºC		-
140 ºC	++	+

Pegado: No tejido gris sobre fieltro blanco

Prensa 15 s/ 0,35 bares	Lotader 7500	Lotader 7500 injertado en coPA 6/11
100 ºC	++	
120 ºC	++	-
140 ºC	++	+
160 ºC		++
180 ºC		++
200 ºC		++

Ejemplo 7 (Lonas)

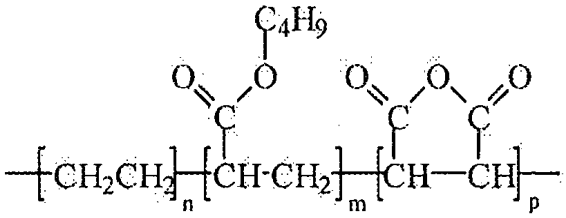
<u>I - Características de los productos utilizados:</u>

<u>I.1 - Características de la base de Lotader utilizada para el injerto:</u>

Es un terpolímero de etileno-acrilato de butilo-anhídrido maleico con un 20 % en peso de acrilato de butilo, cuyas características son:

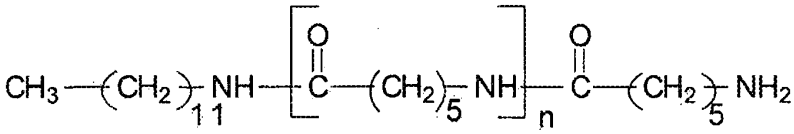
IF (es el índice de fluidez o *Melt index*)

Nombre del producto	% másico teórico de MAH	IF (190 ºC /2,16 kg) teórico	IF (190 ºC /2,16 kg) medido	IF (190 ºC /5 kg) medido	IF (230 ºC /2,16 kg) medido	IF (230 ºC /5 kg) medido	Densidad (g/cm^3)	Pto. de fusión (ºC)	M_n
Lotader 3410	3,1	5	6,8	25,6	18,57	61,5	0,940	95	23.000



I.2 - Características del oligómero utilizado

El oligómero utilizado es una poliamida 6 mono NH2 con la fórmula desarrollada:



Este prepolímero presenta una masa molecular de 2.500 g/mol.

I. 3 - Características de los Lotryl utilizados para la disolución de los Lotader injertados en PA:

Son unos copolímeros de etileno-acrilato de metilo o de butilo, cuyas características son:

Nombre del producto	% en masa teórico de MA o BA	IF (190 ºC/ 2,16 kg) teórico	IF (230 ºC/ 2,16 kg) medido	IF (230 ºC/ 5 kg) medido	Densidad (g/cm^3)	Pto. de fusión (ºC)
Lotryl 18 MA 02	18 % MA	2	-	-		87
Lotryl 30 BA 02	30 % BA	2	4,8	14,8	0,930	78
Lotryl 17 BA 07	17 % BA	7				
MA = acrilato de metilo BA = acrilato de butilo						

<u>II - Resultados</u>

<u>II.I - Preparación de los productos</u>

<u>II.I.I - Modo de funcionamiento - condiciones generales de la extrusión:</u>

La extrusora utilizada para la fabricación de los injertos y de las disoluciones es una LEISTRITZ modelo LSM 30.34 de doble tornillo co-rotativos.

Condiciones de la extrusión:

• Perfil de tornillo: G01.

• Agua en la culata, desgasificación en zona 7 y enfriamiento con agua.

• Caudal total: entre 15 y 18 kg/h.

• Velocidad del tornillo: entre 100 y 125 g/min.

• La introducción de los reactivos se hace por separado (una para el polvo de PA 6 y una para las o la mezcla de granulados).

• Los perfiles de temperatura utilizados son:

perfil	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
otros ejemplos	200 ºC	210 ºC	230 ºC	240 ºC	240 ºC	220 ºC	210 ºC	200 ºC	180 ºC
ejemplos con Lotader injertado en PA	200 ºC	220 ºC	240 ºC	240 ºC	240 ºC	240 ºC	220 ºC	200 ºC	180 ºC

• El acondicionamiento de la máquina se hace durante 5 minutos sin incidentes. La toma de la muestra se hace después de este.

• El envasado final de los productos se realiza en una bolsa estanca de aluminio identificadas tras un secado de una noche a 70 ºC al vacío.

ii.ii - Resultados de la evaluación de los compuestos:

Propiedades mecánicas de los materiales sobre placas comprimidas.

En la tabla 3410-6/ designa el Lotader 3410 injertado en PA 6.

	PVC	PP/ EDPM	30BA02	17BA07	18BA02	3410-6/30BA02 en proporciones 30/70 (peso)	3410-6/30BA02 en proporciones 50/50 (peso)	3410-6/18MA02 en proporciones 50/50 (peso)	3410-6
Resistencia a la rotura (MPa)	16,0	13,7	6	13	15	8,2	10,2	14,0	16,5
Alargamiento de rotura (%)	250	590	850	800	700	520	500	620	460
Módulo de flexión (MPa)	20	46[1)]	9	40[2)]	50[2)]	29[1)]	44[1)]		91[1)]
Shore A	75	n.m.	75			85	90	93	95
Shore D	25	n.m.		33	25	28	30	37	39
Densidad (g/cm^3)		n.m.	0,93	0,94	0,94				0,971
MFI 230 ºC/2,16 kg	60	n.m.	4,8	n.m.	n.m.	5,0	3,9	4,0	1,5
Pto. de fusión en ºC			78	91	87				
MFI 230 ºC/5 kg	n.m.	n.m.	14,8	n.m.	n.m.	21	19	20	10

[1)] determinado por DMA: $E' = \sigma/\varepsilon \times \cos(\delta)$ / 25 ºC; [2)] determinado por la norma DIN 53457 (ASTM D790); n.m. = no medido.

Propiedades termomecánicas de los materiales sobre placas comprimidas o inyectadas

Placas comprimidas

PRODUCTO	Fluencia (100 ºC/0,25 bares) Alargamiento (%)	Fluencia (120 ºC/0,5 bares) Alargamiento (%)	Fluencia (140 ºC/0,5 bares) Alargamiento (%)
PP/EDPM	0	0	∞
PVC		20	∞
17BA07	∞	∞	∞
18MA02	∞	∞	∞
30BA02	∞	∞	∞
3410-6/30BA02 30/70	70	∞	∞
3410-6/30BA02 50/50	5	15	25
3410-6/18BA02 50/50	5	10	35
3410-6	0	0	3

El alargamiento se mide tras 15 min.

Comparación de la resistencia térmica con respecto al PVC/PP/EPDM:

La figura 1 muestra el módulo de elasticidad con respecto a la temperatura para las mezclas 50/50 de LOTRYL 30 BA 02 y de Lotader 3410 injertado en PA, el PVC y PP/EPDM: se observa que, a partir de los 140 ºC el módulo de conservación de las mezclas 50/50 de LOTRYL 30 BA 02 y de Lotader 3410 injertado en PA es superior al de los productos PVC y PP/EPDM. Además, si se mira la tangente delta con respecto a la temperatura (figura 2), se observa que las propiedades en frío de las mezclas 50/50 de LOTRYL 30 BA 02 y de Lotader 3410 injertado en PA son superiores a los demás productos PVC y PP/EPDM.

II.II Preparación y evaluación de las lonas

El revestimiento se ha realizado sobre SAMAFOR® 4EX, se han utilizado varios soportes: rejilla de PET, no tejido de PP y tejido de PET. La prueba de la estirabilidad ha demostrado que se puede extruir el producto hasta 100 m/min. Se han preparado unas hojas de 2x100 g/m^2 en 30-30 m/min.

La aplicación y la adhesión de las mezclas 50/50 de LOTRYL 30 BA 02 y de Lotader 3410 injertado en PA son comparables al LOTRYL.

Ejemplo 8 (Calandrado)

Se utiliza la mezcla 50/50 de LOTRYL 30 BA 02 y de Lotader 3410 injertado en PA del ejemplo anterior, sus características son:

Resistencia a la rotura en MPa	8,6
Alargamiento de rotura en %	630
Shore A	91
Shore D	35
MFI 230 ºC /2,16 kg	4
Resistencia a la fluencia a 120 ºC bajo 0,5 bares	> 15 min con un alargamiento de un 15 %
E' (120 ºC) en MPa	1,08
E' (25 ºC) en MPa	
Densidad	0,97

3- Pruebas de calandrado

Las pruebas de calandrado se han realizado a unas temperaturas comprendidas entre 120 y 200 ºC.

Temperatura de los cilindros	Velocidad de los cilindros	Homogeneidad del material (transparencia)	Aspecto de la banda calandrada	Observaciones
120 ºC	Avance 20 v/min Retroceso 20 v/min	mala	Piel de tiburón	
140		media	ídem	
160		buena	buena apariencia	
180		buena	ligero amarilleamiento de la masa	
200		buena	amarilleamiento de la masa	el producto se pega al metal (rodillo y cuchillas)

Se observa que entre 120 y 140 ºC, el producto no tiene una buena apariencia y que se queda opaco, signo de una mala homogeneidad de la mezcla, entre 180 y 200 ºC el producto amarillea y se pega al metal.

La mejor temperatura de trabajo con este tipo de polímero se sitúa en torno a los 160 ºC, el material no se oxida y no se adhiere al cilindro de la calandria.

Ejemplo 9 (Cables)

Se utiliza Lotader 3410 injertado bien en una PA 6 mono NH2, como en el ejemplo 7, o bien injertado en una coPA 6/12 con las siguientes características:

	Ratio en peso PA6/PA12	Punto de fusión ºC
PA6/12 mono NH2	40/60	133

Características de los demás componentes

Denominación de los productos	Punto de fusión ºC	IFC 190 ºC/2,16 kg *Melt index*	Resistencia a la rotura en MPa	Alargamiento de rotura en %
EVA 2803 copolímero etileno acetato de vinilo	75	3-45	33	700 - 1.000
LOTRYL 30 BA 02	78	2	6	850
Lotader 3200				

El Lotader 3200 es un terpolímero con un 9 % en peso de acrilato de butilo y un 2 % de anhídrido maleico.

Características de la carga utilizada

La carga utilizada para este estudio es el hidróxido de magnesio Mg(OH)2 « Magnifin H10 ». Esta carga presenta una elevada estabilidad térmica, y se puede utilizar hasta los 340 ºC, con liberación de agua a una temperatura de 350 ºC.

II.6) Composición de los ensayos (valores teóricos)

Denominación de los productos	Fórmula de referencia	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
EVA 28 -03	16,65 %		16,2	
LOTADER 3200	11,10			
Clearflex VLDPE	9,1	8,1	11,1	
LOTADER injertado en PA6		10,7	10,7	12
LOTADER injertado en PA6/12				
LOTRYL 30 BA 02		24,9		28
$Mg(OH)_2$ Magnifin H10	63	56,1	61,7	60
Santonox R	0,25	0,2		
Irganox B 225			0,3	

Evaluación de las propiedades (termo)mecánicas de los compuestos:

A) Propiedades termomecánicas de los compuestos

Resistencia a la fluencia (método interno)

Esta propiedad se evalúa mediante la medición de la resistencia a la fluencia a 180 y 200 ºC bajo diferentes cargas. Las muestras IFC (instituto francés del caucho) se cortan en unas placas de 2 mm de espesor preparadas mediante calandrado y compresión. La muestra debe mantenerse bajo carga durante al menos 20 min.

	referencia	ensayo 1	ensayo 2	ensayo 3	ensayo 4	ensayo 5
T (ºC) de compresión	170 ºC	250 ºC	250 ºC	170 ºC	250 ºC	250 ºC

B) Propiedades mecánicas de los compuestos

Las propiedades mecánicas se evalúan mediante la medición de la resistencia y del alargamiento de rotura (pesas ISO 527, velocidad 100 mm/min).

C) Tasas de cenizas a 600 ºC

Las tasas de cenizas se realizan en un MEL en un aparato TXG CEM 300.

III) Resultados de las evaluaciones de los compuestos

III.1) Propiedades mecánicas y termodinámicas

Referencia	Tasa de carga considerada	Resistencia a la rotura en MPa	Alargamiento de rotura en %	Fluencia a 180 ºC bajo 0,5 bares	Fluencia a 180 ºC bajo 1 bar
Referencia	60	13,6	143	Se rompe en 45 s	Se rompe en 30 s
ensayo 1	60	10,5	52,7	20 min alarg. 5%	> 20 min alarg. 5%
ensayo 2	60	12,5	150	> 20 min alarg. 5%	Se rompe en 4 min
ensayo 3	60	10,4	40	> 20 min alarg. 5%	Se rompe en 5 min

Ejemplo 10 (*Slush molding*)

Se ha utilizado el LOTADER 7500 injertado en un 20 % de PA11 mono NH2 con una Mn = 2.500 g/mol.

El Lotryl 35 BA 40 es un copolímero de etileno acrilato de butilo con un 35 % en peso de acrilato de butilo y con un MFI 40 (190 ºC - 2,16 kg).

Los productos se han criotriturado tras la extrusión.

	Testigo	ensayo 1	ensayo 2	ensayo 3	ensayo 4
composición en peso	PVC	50 % 7500-11 35 % 30BA02 15% 35BA40	75 % 7500-11 25% 35BA40	50 % 7500-11 50 % 35BA40	100 % 7500-11
resistencia a la rotura (MPa)	16	9,2	6,8	4,5	10
alargamiento de rotura (%)	250	500	250	225	300
Shore A	< 85	84	89	82	89
Shore D	< 25	25	29	24	35
MFI 230 ºC-2,16 kg (g/10 min)	> 40	25	61	69	70
Fluencia 120 ºC/0,5 bares -15 min (%)	20	1	0	6	0

Los productos se han fabricado mediante su extrusión en una máquina Leistritz®.

7500-11 designa el Lotader 7500 injertado en PA 11.

30 BA 02, 35 BA 40 designan los Lotryl (copolímeros de etileno acrilato de alquilo).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende en peso, haciendo un total de 100 %:

➢ entre un 1 y un 100 % de un copolímero injertado en bloques de poliamida constituido por un tronco de poliolefina seleccionado entre los copolímeros de etileno-anhídrido maleico y etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico y por una media de al menos un injerto de poliamida, en el cual:

- los injertos están unidos al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina;

- los restos del monómero insaturado (X) están fijados en el tronco mediante copolimerización desde su doble enlace;

➢ entre un 99 y un 0 % de una poliolefina flexible con un módulo elástico en flexión inferior a 150 MPa a 23 ºC y que presenta un punto de fusión cristalina comprendido entre 60 ºC y 100 ºC,

caracterizada porque:

- (X) es el anhídrido maleico;

- la masa molar de los injertos está comprendida entre 2.000 y 4.000 g/mol;

- hay de media entre 1,3 y 10 moles de X unidos en el tronco de poliolefina.

2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual hay una media de entre 1,3 y 7 moles de X unidos en el tronco de poliolefina.

3. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en la cual el índice de viscosidad (MFI - 190 ºC - 2,16 kg) del copolímero de etileno-anhídrido maleico o etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico está comprendido entre 5 y 100, su temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 100 ºC y este copolímero comprende entre un 0,2 y un 10 % en peso de anhídrido maleico y entre un 0 y un 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo.

4. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual los injertos son unos homopolímeros constituidos por restos de caprolactama, de ácido amino-11-undecanoico o de dodecalactama o unas copoliamidas constituidas por restos seleccionados entre al menos dos de los tres monómeros anteriores.

5. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la proporción en peso de copolímero injertado en bloques de poliamida es de entre un 5 y un 50 % para respectivamente entre un 95 y un 50 % de poliolefina flexible.

6. Adhesivo constituido esencialmente por una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado porque** se presenta en forma de polvo.

8. Película constituida por una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Lona o geomembrana constituida por al menos una capa de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 asociada a un soporte.

10. Producto obtenido mediante el calandrado de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

11. Cables eléctricos o de telecomunicaciones que comprenden una capa de protección a base de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

Fig. 1

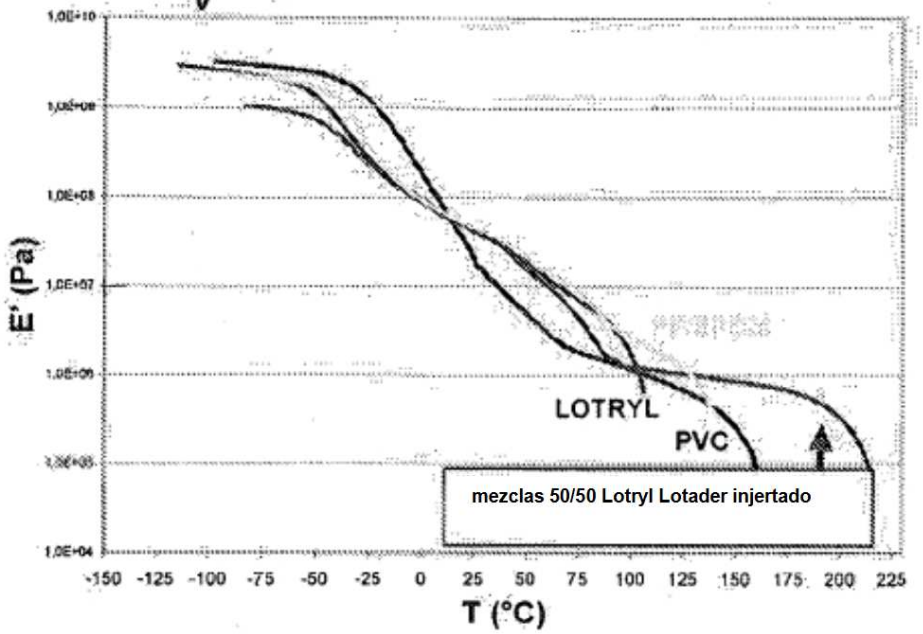
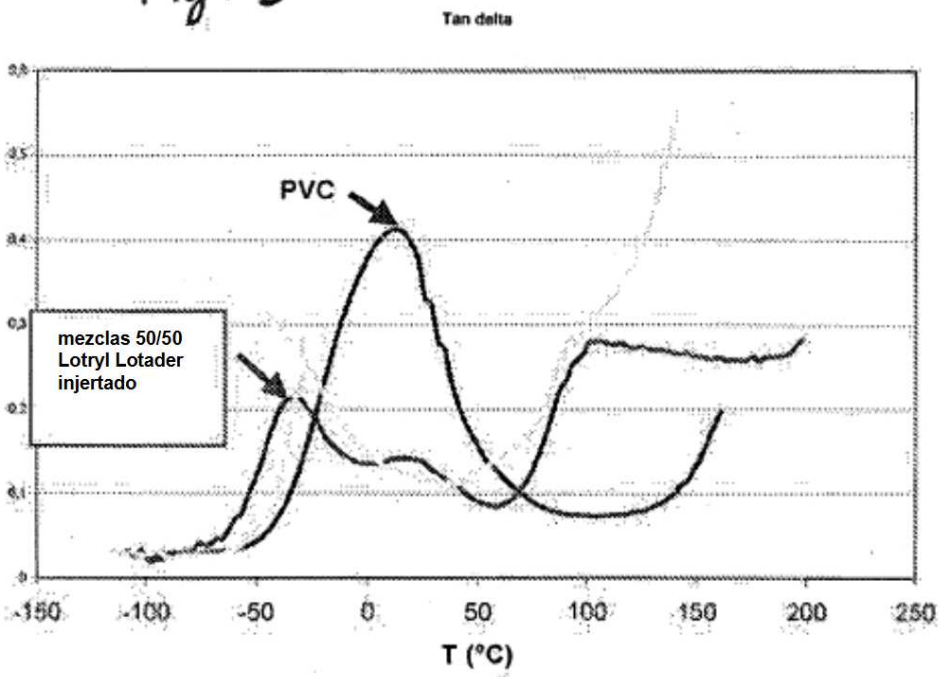

E' (Pa)
1,0E+10
1,0E+08
1,0E+06
1,0E+04
LOTRYL
PVC
mezclas 50/50 Lotryl Lotader injertado
-150 -125 -100 -75 -50 -25 0 25 50 75 100 125 150 175 200 225
T (°C)

Fig. 2


Tan delta
PVC
mezclas 50/50
Lotryl Lotader
injertado
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
-150 -100 -50 0 50 100 150 200 250
T (°C)