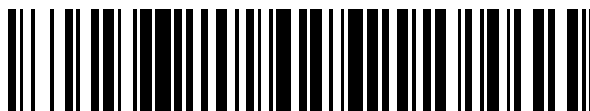


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 216**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
B29C 45/00	(2006.01)
C08K 5/098	(2006.01)
C08K 5/20	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)
C08L 91/00	(2006.01)
C08K 5/09	(2006.01)
B29B 9/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2011 PCT/IB2011/000601**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117709**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011 E 11717013 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2550334**

54 Título: **Uso de poliamida para la preparación de artículos moldeados por inyección y artículos moldeados así obtenidos**

30 Prioridad:

22.03.2010 FR 1052040

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2018

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar 215, Bloco B - 1º andar,
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**PEREZ, GESTEIRA;
CHAUBET, OLIVIER;
CANOVA, THOMAS;
MEDEIROS, GUAINUMBI y
KUPIDLOWSKI, SUZANA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 681 216 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

Uso de poliamida para la preparación de artículos moldeados por inyección y artículos moldeados así obtenidos

5 La invención se refiere al uso de polímeros termoplásticos para la preparación de artículos moldeados por inyección y a los artículos moldeados así obtenidos. La invención se refiere más particularmente al uso para la preparación de artículos moldeados por inyección, de un polímero termoplástico lubricado, en particular una poliamida lubricada obtenida por adición de al menos un lubricante durante el procedimiento de polimerización del polímero.

10 Técnica anterior

Los polímeros termoplásticos, en particular las poliamidas, son polímeros que presentan un interés industrial y comercial importante. Las poliamidas termoplásticas, en particular, se obtienen bien por reacción entre dos monómeros diferentes o bien por policondensación de un solo monómero. La invención se aplica, por una parte, a las poliamidas resultantes de dos monómeros diferentes, cuya poliamida más importante es la poli(hexametileno adipamida). La invención se aplica, por otra parte, a las poliamidas resultantes de un único monómero, cuya poliamida más importante es la policaprolactama. La fabricación de polímeros, en particular de tipo poliamida, se realiza principalmente por policondensación a partir de monómeros, generalmente por calentamiento a temperatura y presión elevadas de una solución acuosa de monómeros. Los polímeros así fabricados, en particular las poliamidas, principalmente en forma fundida, se forman entonces generalmente en gránulos. Estos gránulos se utilizan entonces en numerosas aplicaciones, principalmente en la fabricación de hilos, fibras o filamentos, o para la conformación de artículos por moldeo, inyección, extrusión. Se pueden utilizar especialmente en el campo de los plásticos técnicos, generalmente después de una etapa de formulación. Estos gránulos, para ser conformados definitivamente en artículos tales como artículos moldeados, etc., y para ser formulados, se refunden generalmente.

25 La etapa de moldeo por inyección se debe efectuar en condiciones que permitan la producción de artículos con formas variadas y más o menos complejas, especialmente con una buena capacidad de fluidez del polímero a la temperatura de moldeo por inyección. Esto resulta particularmente importante para la producción de artículos de pequeño espesor. Por otra parte, los polímeros deben conferir propiedades mecánicas satisfactorias a los artículos moldeados así obtenidos. Estas propiedades mecánicas son principalmente la resistencia al impacto, módulo de flexión o de tracción, tensión de rotura por flexión o por tensión, entre otros.

30 Es conocido de la técnica anterior modificar las propiedades de los polímeros mediante la adición de cargas o aditivos. Se puede utilizar principalmente cargas de refuerzo para intensificar las propiedades mecánicas como se ha mencionado anteriormente.

35 Asimismo, se pretende obtener formulaciones poliméricas que presenten una fluidez en estado fundido, o un comportamiento reológico, compatible con ciertos procedimientos de conformación, tal como moldeo por inyección. De hecho, estas composiciones poliméricas deben estar suficientemente fluidas en estado fundido para poder ser transportadas y manipuladas fácilmente y más rápido en algunos dispositivos de conformación, tales como por ejemplo moldeo por inyección y permitir la producción de artículos de diversas formas y más o menos complejas. Para ello, por lo general, se trabaja con una temperatura de inyección elevada, lo que provoca problemas de degradación del polímero y genera costes energéticos significativos.

45 Además, es esencial para la aplicación de moldeo por inyección disponer de un polímero lubricado con el fin de favorecer el procedimiento de inyección y el desmoldeo y por lo tanto aumentar la productividad.

Es conocido añadir al polímero, en particular a la poliamida, un lubricante, siendo esta último en sí una mezcla que contiene varios lubricantes. Estos lubricantes están convencionalmente depositados y dispersados alrededor de los gránulos de polímero. Los gránulos se vuelven a fundir para ser conformados. Estos lubricantes se introducen en ocasiones en una etapa de formulación, por refusión de gránulos de polímero y adición del lubricante en el polímero fundido. Estos métodos son complejos e implican etapas adicionales de refusión del polímero o de deposición del lubricante en los gránulos, lo que genera costes considerables. Por lo tanto, puede ser más simple y más económico introducir lubricantes durante el procedimiento de polimerización del polímero.

55 Por tanto, existe una continua necesidad de trabajar en condiciones que permitan tener un buen compromiso entre la capacidad de aplicación de las formulaciones durante el moldeo por inyección y las buenas propiedades mecánicas de los artículos obtenidos.

60 Invención

Con este fin, la invención propone el uso de una poliamida lubricada para la preparación de artículos de moldeo por inyección, caracterizado por que:

65 - la poliamida es una poliamida de tipo 6 o 66 y presenta un índice de viscosidad medido según la norma ISO307 comprendido entre 95 y 125 ml/g;

- la poliamida se produce mediante un procedimiento de polimerización que comprende una fase de destilación a presión, una fase de descompresión, una fase de acabado y una fase de granulación;
- un lubricante, y opcionalmente un limitador de cadena, se introduce durante el procedimiento de polimerización de poliamida, de la siguiente manera:

- 5
 - o cuando se introduce un limitador de cadena durante el procedimiento de polimerización de poliamida, dicho limitador de cadena se introduce antes del final de la etapa de acabado,
 - o cuando no se introduce ningún limitador de cadena durante el procedimiento de polimerización de poliamida, el lubricante se introduce antes del final de la etapa de acabado, y
 - 10 o el lubricante se introduce después de la fase de destilación a presión.

El uso según la invención permite así preparar artículos moldeados por inyección que presentan propiedades mecánicas satisfactorias, que son resultantes de las poliamidas lubricadas que permiten la producción de artículos con formas más o menos complejas y en condiciones de temperatura de moldeo por inyección que son más suaves. Tales condiciones de temperatura permiten especialmente ahorrar energía y reducir la degradación de la poliamida. Además, el uso según la invención permite reducir los tiempos de ciclo requeridos para la fabricación de artículos moldeados y así aumentar la productividad de la instalación.

Así, según la invención, la poliamida lubricada se obtiene de manera simple y económica. De hecho, no hay ninguna etapa adicional de deposición de lubricante sobre los gránulos. Los gránulos de poliamida obtenidos según el procedimiento de la invención ya están lubricados, y se pueden formular y/o conformar directamente, sin etapa adicional de lubricación. Esto representa una ventaja considerable.

La invención permite además preparar artículos moldeados por inyección resultantes de poliamidas lubricadas que presentan propiedades mecánicas satisfactorias, lo que se traduce en particular en tasas de no rotura elevadas para la aplicación en el campo de las abrazaderas para tubos. La invención también permite la producción de artículos con formas más o menos complejas y en condiciones de temperatura de moldeo por inyección que son más suaves. Tales condiciones de temperatura permiten en particular ahorrar energía y reducir la degradación de la poliamida. Además, la invención permite beneficiarse del efecto limitador de cadena de ciertos lubricantes, lo que simplifica todavía más la preparación de la poliamida. El uso según la invención también permite reducir los tiempos de ciclo requeridos para la fabricación de artículos moldeados y así aumentar la productividad de la instalación.

Además, el lubricante puede ser introducido más tarde durante el procedimiento de polimerización, lo que permite mantener una gran flexibilidad en la unidad de polimerización: de hecho, la adición tardía del lubricante permite continuar produciendo un gran número de grados de poliamidas diversos, por ejemplo con o sin lubricante en una misma unidad de polimerización. Una introducción temprana del lubricante podría generar una contaminación de las instalaciones durante los cambios de grado de poliamida que se va a producir, lo que no es deseable. Finalmente, el lubricante tardíamente introducido permite limitar las interferencias con el procedimiento de polimerización.

40 Polimerización

El uso según la invención puede aplicar todos los tipos de poliamidas o copolímeros a base de poliamida 6 o 66. Es eficaz por ejemplo para las poliamidas resultantes de la polimerización de caprolactama o ácido 6-amino-hexanoico, o para las poliamidas resultantes de la polimerización entre ácido adípico y hexametildiamina. Es adecuado para cualquier composición a base de poliamida y cualquier copolímero a base de poliamida.

La norma ISO307 define el protocolo de medición del índice de viscosidad, según la medida de los tiempos de flujo, a 25 °C, de una solución de poliamida. Cuando la poliamida es una poliamida 66 o 6, se prepara una solución de título ponderal 5 g/l de ácido fórmico al 90 %. Ventajosamente, el índice de viscosidad según la norma ISO307, especialmente para las poliamidas 66 o 6 en ácido fórmico al 90 %, se comprende entre 105 y 125 mg/ml, preferentemente entre 110 y 122 ml/g.

La poliamida puede estar en forma de una composición a base de poliamida como matriz y comprende aditivos tales como agentes anti-espumantes, etc. Estos aditivos son conocidos por el experto en la materia. La composición también puede comprender otros compuestos, tales como agentes matificantes como dióxido de titanio o sulfuro de cinc, estabilizadores de calor y/o luz, agentes bioactivos, agentes anti-incrustantes. Este listado no tiene carácter exhaustivo alguno.

Las polimerizaciones a partir de monómeros de diácidos carboxílicos y diaminas comprenden generalmente tres etapas. La primera etapa es la concentración de una di-sal carboxilato-amonio en agua, denominada "sal N". Esta etapa es seguida por una amidificación que es una condensación de las funciones ácidas y aminas, que comprende generalmente las siguientes fases: una fase de destilación a presión y una fase de descompresión. La condensación se continúa entonces bajo presión atmosférica o al vacío hasta el grado de polimerización deseado. Esta etapa se denomina acabado. La poliamida generalmente es entonces extruida y luego se granula en una fase de granulación.

Las polimerizaciones a partir de lactamas y aminoácidos, en particular la fabricación de poliamida 6, pueden comprender una etapa de mezclado de monómeros con agua, una etapa de calentamiento, opcionalmente una etapa de aumento de la presión seguido de una etapa de descompresión, opcionalmente una etapa de acabado al vacío, en general, una etapa de granulación del producto obtenido, una etapa de extracción y una etapa de secado.

Según un primer modo de realización de la invención, el lubricante no comprende ácidos grasos o sales metálicas de ácidos grasos tales como se ha definido anteriormente dado que presenta un efecto limitador de cadena. En este primer modo, un limitador de cadena tal como se ha definido anteriormente se introduce durante el procedimiento de polimerización de poliamida.

Según un segundo modo de realización de la invención, el lubricante comprende al menos un ácido graso y/o sal metálica de ácido graso como se ha definido anteriormente dado que presenta un efecto limitador de cadena. En este segundo modo, un limitador de cadena como se ha definido anteriormente se puede introducir durante el procedimiento de polimerización de poliamida.

Según el primer modo de realización de la invención, en el que el lubricante no comprende ácidos grasos o sales metálicas de ácidos grasos como se ha definido anteriormente dado que presenta un efecto limitador de cadena y en el que un limitador de cadena tal como se ha definido anteriormente se introduce durante el procedimiento de polimerización, el limitador de cadena se introduce antes de la granulación.

Según el segundo modo de realización de la invención, el lubricante comprende al menos un ácido graso y/o sal metálica de ácido graso tal como se ha definido anteriormente dado que presenta un efecto limitador de cadena, y se añade opcionalmente un limitador de cadena. Si no se añade ningún limitador de cadena, entonces el lubricante que presenta un efecto limitador de cadena o al menos el constituyente que presenta un efecto limitador de cadena se introduce antes de la granulación. Si se añade un limitador de cadena, entonces el limitador de cadena se introduce entre antes del inicio de la etapa de concentración de "sal N" para la poliamida 66 o la etapa de mezclado de monómeros con agua para la poliamida 6, y antes de la granulación.

Según un modo preferente de realización de la invención, el lubricante y el limitador de cadena se introducen antes de la granulación.

El procedimiento comprende una etapa de acabado y en este caso, la definición dada anteriormente para "antes de la granulación" corresponde a "antes del final de la etapa de acabado".

Por "antes de la granulación" se entiende al menos 3 minutos, preferentemente al menos 10 minutos antes de que la poliamida se someta a granulación; y a más tardar 15 minutos antes de que la poliamida se someta a granulación.

Según un modo de realización particular de la invención, la poliamida lubricada se obtiene por un procedimiento que comprende una policondensación efectuada en la fase fundida que comprende la solución de sal N o el líquido que comprende los monómeros, el flujo de reacción fluye a baja velocidad en la parte inferior de un reactor de eje horizontal o en un dispositivo tubular. Así, la reacción de policondensación se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 5-30 bar a una temperatura de aproximadamente 215-300 °C. El flujo de reacción se somete a continuación a una expansión no adiabática hasta la presión atmosférica por su paso en una caldera de vaporización rápida, es decir, un dispositivo tubular caliente que presenta una superficie de intercambio suficiente para evitar la cristalización del producto. Durante esta operación se vaporiza agua residual contenida en el flujo del material. El vapor y el flujo líquido se pueden separar entonces en un separador gas-líquido. La policondensación se continúa en la fase fundida a presión atmosférica o reducida a fin de lograr el grado de avance deseado, en una unidad de acabado. El tiempo de residencia en el dispositivo de acabado en fase líquida es preferentemente superior o igual a 5 minutos, preferentemente superior o igual a 10 minutos y aún más preferentemente superior o igual a 15 minutos.

Los diferentes constituyentes de la mezcla de lubricantes y, opcionalmente, los limitadores de cadenas se pueden introducir cada uno por separado en diferentes estadios durante el procedimiento de polimerización de poliamida o simultáneamente durante el procedimiento de polimerización de poliamida. Preferentemente, se introducen de forma simultánea los diferentes constituyentes de la mezcla de lubricantes durante el procedimiento de polimerización de poliamida.

Si se introduce un limitador de cadena, se introducirá entre antes del inicio de la etapa de concentración de "sal N" para la poliamida 66 o la etapa de mezclado de monómeros con agua para la poliamida 6, y el final de la etapa de acabado, preferentemente el limitador de cadena se introduce antes o durante la etapa de concentración de "sal N" para la poliamida 66 o durante la etapa de mezclado de monómeros con agua para la poliamida 6.

El procedimiento comprende una fase de destilación a presión y una fase de descompresión, el lubricante se introduce después de la etapa de destilación a presión, preferentemente después de la fase de descompresión.

El procedimiento de polimerización de poliamida puede ser continuo o discontinuo. Preferentemente, se trata de un procedimiento continuo.

En el caso de un procedimiento continuo, la fase de descompresión se lleva a cabo mediante el paso en una caldera de vaporización rápida, y el lubricante puede ser introducido en la entrada de la caldera de vaporización rápida. "En la entrada de la caldera de vaporización rápida", en el sentido de la presente invención, significa que la introducción se realiza al comienzo de la etapa de descompresión por su paso en la caldera de vaporización rápida.

5 Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de la invención, el lubricante se introduce preferentemente entre el inicio y el final de la etapa de acabado.

10 Medios de mezclado pueden ser utilizados durante la aplicación de la invención. Estos medios son conocidos por el experto en la materia.

Ventajosamente, la poliamida no se sometió a la etapa de refusión cuando el lubricante y, opcionalmente, el limitador de cadena es(son) introducido(s).

15 Lubricante

Se puede aplicar un lubricante o una mezcla de lubricantes como se ha descrito anteriormente. Por "un lubricante" o "el lubricante", se entiende, en el sentido de la presente invención, que puede tratarse del único lubricante, de uno de los constituyentes de la mezcla de lubricantes o de la mezcla de lubricantes. Se entiende por lubricante un compuesto bien conocido en el campo técnico de poliamida y principalmente explícito en la página 439 de *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan, Hanser Publishers, 1995.

20 El lubricante puede ser una parafina. Las parafinas se encuentran en forma de sustancias puras o de mezclas industriales. Puede tratarse de aceites de hidrocarburos o ceras. Se trata generalmente de compuestos hidrocarbonados alifáticos saturados o insaturados. Ventajosamente, el lubricante es una parafina cuyo promedio en número de átomos de carbono está comprendido entre 8 y 100, preferentemente entre 12 y 80 y ventajosamente entre 15 y 50.

25 El lubricante también puede ser seleccionado entre ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y sus mezclas. Estos compuestos pueden ser saturados o insaturados. Como ácidos grasos que pueden ser adecuados en el contexto de la invención, se puede citar los ácidos grasos que comprenden al menos 16 átomos de carbono. A modo de ejemplos de tales ácidos grasos, se puede citar ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido alginico, ácido behénico, ácido lignocérico, serotínico, ácido melísico, ácido eicosánico. Se prefiere el ácido esteárico. Los ácidos grasos son ventajosamente ácidos carboxílicos mono- o divalentes de 6 a 24 átomos de carbono. Entre estos ácidos divalentes se puede citar el ácido pelargónico, ácido margárico, ácido dodecanodicarboxílico.

30 Como sal metálica de ácido graso conforme la invención, se selecciona preferentemente sales de ácidos grasos tal como se ha descrito anteriormente. A modo de ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos, se puede citar estearato de aluminio, calcio, magnesio o cinc. También se puede citar diestearato de aluminio, triestearato de aluminio etc. Preferentemente, la sal metálica de ácido graso es diestearato de aluminio.

35 Cuando el lubricante es estearato de aluminio, calcio o cinc, un lubricante distinto del estearato está preferentemente también aplicado en el procedimiento de la invención.

40 Estos ácidos grasos y sales metálicas de ácidos grasos pueden presentar un efecto limitador de cadena de poliamida.

45 Como ésteres de ácidos grasos que pueden ser adecuados en el contexto de la invención, se puede tratar de ésteres obtenidos mediante reacción entre al menos un ácido graso como se ha definido anteriormente y al menos un alcohol graso alifático, que comprende generalmente al menos 12 átomos de carbono. A modo de ejemplos de alcoholes grasos, se puede citar alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol palmítico, alcohol estearílico, alcohol eicosílico, alcohol bifenílico, alcohol tetracosílico, alcohol serotenílico, alcohol melisinílico. También se puede tratar de alcoholes grasos etoxilados.

50 Según un modo de realización particular de la invención, el lubricante es una mezcla parafina y ácidos grasos y/o sal metálica de ácido graso. Preferentemente, el lubricante es una mezcla de parafina, ácido graso y sal metálica de ácido graso.

55 Según un modo particularmente preferido de realización de la invención, el lubricante es una mezcla de parafina y ácido esteárico y/o diestearato de aluminio. Preferentemente, el lubricante es una mezcla de parafina, ácido esteárico y diestearato de aluminio.

60 Ventajosamente, la proporción de lubricante en peso con respecto al peso de la poliamida se comprende entre 0,1 y 5 %, preferentemente se comprende entre 0,2 y 2 %.

65

El lubricante puede introducirse en diversas formas. Se puede introducir por ejemplo en forma líquida, por ejemplo, cuando el lubricante es líquido a temperatura ambiente, o puede ser fundido.

5 También puede ser introducido en forma sólida, por ejemplo en forma de una mezcla madre ("*masterbatch*" en inglés).

En la mezcla de lubricante de varios componentes según la invención, algunos componentes pueden estar en forma sólida y otros en forma líquida.

10 El lubricante se introduce según cualquier método conocido por el experto en la materia para introducir un aditivo.

Limitadores de cadena

15 Además, los limitadores de cadena de poliamida pueden ser introducidos durante el procedimiento de polimerización de poliamida. A modo de ejemplo de limitadores de cadena, se puede citar:

- monoácidos carboxílicos,
- diácidos carboxílicos,
- sales metálicas de mono- o di-ácidos carboxílicos,
- 20 - monoaminas,
- diaminas en las que una de las funciones se ve obstruida (HALS), y
- sus mezclas.

25 Preferentemente, los limitadores de cadena según la invención se seleccionan entre ácido acético, ácido benzoico, ácido láurico, ácido propiónico, bencilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, n-dodecilamina y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

30 La presente invención también se refiere a artículos moldeados por inyección obtenidos mediante el uso de una poliamida lubricada como se ha descrito anteriormente, dichos artículos son en general artículos moldeados no cargados, en particular, abrazaderas para tubos, conectores, válvulas, llaves electrónicas o eléctricas, piezas de fijación, tales como elementos de sujeción, grapas, pinzas, etc.

Otros detalles o ventajas de la invención resultarán más evidentes en los ejemplos dados a continuación.

35 Ejemplos

1. Preparación de poliamidas:

40 - Poliamida de control: lubricante introducido después del acabado

Se introduce una solución de sal de nylon en un evaporador en el que se elimina parte del agua. La solución así concentrada de sal de nylon se suministra entonces a un reactor de eje horizontal calentado a 250 °C gracias a un fluido portador del calor. La reacción de policondensación se lleva a cabo y forma un prepolímero que todavía contiene agua que debe eliminarse. El prepolímero se envía a continuación a una caldera de vaporización rápida y se calienta a 280 °C. Se forma una mezcla de prepolímero y vapor de agua y se dirige a una unidad de acabado horizontal en el que se produce la separación del vapor y del prepolímero y en el que la reacción continúa.

50 La unidad de acabado se agita y se calienta a 280 °C por un fluido portador del calor. Una bomba de engranajes transfiere acto seguido el polímero lubricado a un bloque de matriz. Las barras que salen de la matriz se enfrían y cortan a través de un sistema de granulación.

55 Una mezcla de lubricante que comprende aceite de parafina también llamada "aceite mineral blanco" (número de registro CAS 8042-47-5), ácido esteárico y diestearato de aluminio se introduce aguas abajo de la bomba de engranajes colocada tras la unidad de acabado y a unas pocas decenas de segundos (de 10 a 30 segundos) antes de la etapa de granulación.

- Poliamida según la invención: lubricante introducido durante el procedimiento de polimerización:

60 Una solución de sal de nylon se introduce en un evaporador en el que se elimina una parte del agua. La solución así concentrada de sal de nylon se suministra entonces a un reactor de eje horizontal calentado a 250 °C gracias a un fluido portador del calor. La reacción de policondensación se lleva a cabo y forma un prepolímero que contiene todavía agua que se debe eliminar. El prepolímero se envía entonces a una caldera de vaporización rápida y se calienta a 280 °C. Se forma una mezcla de prepolímero y vapor de agua y se dirige hacia una unidad de acabado horizontal en la que se produce la separación del vapor y del prepolímero, y en el que continúa la reacción.

65

A través de una apertura situada encima de la unidad de acabado horizontal, a la entrada del dispositivo de acabado, se introduce una mezcla de lubricante que comprende aceite de parafina, también llamada "aceite mineral blanco" (número de registro CAS 8042-47-5), ácido esteárico y diestearato de aluminio.

5 Gracias a una bomba de engranajes, el polímero lubricado se transfiere a un bloque de matriz. Las barras que salen de la matriz se enfrían y se cortan a través de un sistema de granulación.

10 Los gránulos de la poliamida de control y de poliamida según la invención se colocan en un secador de aire seco durante un mínimo de 4 horas a una temperatura de 80 °C. La tasa de humedad de los gránulos después del secado = 0,11 %.

2. Medición del índice de viscosidad antes del moldeo:

15 El primer ensayo es la medición del índice de viscosidad, según la norma ISO307 que utiliza la medición de los tiempos de flujo a 25 °C, de una solución de poliamida de título ponderal 5 g/l de ácido fórmico al 90 %. Estos ensayos se realizan a partir de gránulos secos. Los resultados se notifican en la tabla 2 a continuación.

3. Moldeo de piezas por inyección:

20 Se realiza el moldeo de las abrazaderas para tubos con una longitud de 390 mm en una prensa que tiene 16 cavidades en el molde y que tiene una presión de cierre de 320 toneladas. Se comienza por el moldeo del ensayo de control (moldeo a partir de la poliamida de control preparada anteriormente) a una temperatura de inyección de 320 °C. Se encadenan los moldeos para cada uno de los ensayos 1 a 3 (moldeos a partir de la poliamida según la invención preparada anteriormente), mediante la reducción de la temperatura de inyección para los ensayos 2 y 3 como se notifica en la tabla 1 a continuación. Se extraen 200 a 300 abrazaderas para los ensayos posteriores de rotura, así como para la medición del índice de viscosidad después del moldeo.

4. Medición del índice de viscosidad después del moldeo:

30 Se aplica el mismo método que se ha descrito anteriormente en el punto 2 de medición del índice de viscosidad. Este método corresponde a la norma ISO307 que utiliza la medición de los tiempos de flujo, a 25 °C, de una solución de poliamida de título ponderal 5 g/l en ácido fórmico al 90 %. Estos ensayos se realizan a partir de piezas moldeadas por inyección. Los resultados se notifican en la tabla 2 a continuación.

35 5. Medición de la tasa de no rotura a temperatura ambiente (23 °C):

40 Se toma una muestra de 50 abrazaderas moldeadas según el procedimiento descrito anteriormente. De las 50 abrazaderas, 25 abrazaderas se toman cabeza abajo y 25 abrazaderas cabeza arriba. Se controla posteriormente que la cabeza de las abrazaderas permita su montaje (paso de la hoja en la cabeza). El ensayo se realiza 24 horas después del moldeo. Las muestras se colocaron en la sala acondicionada a 23 °C después del moldeo.

El ensayo de rotura en la cabeza

45 Este ensayo consiste en hacer pasar la totalidad de la hoja de la abrazadera a través de su cabeza con un movimiento seco y rápido hasta que la abrazadera haga tope.

- Si la hoja no se rompe a ras de la cabeza de la abrazadera, entonces esto se registra en la columna "sin rotura en la cabeza". Luego, con esta misma abrazadera, se pasa al ensayo de rotura en la hoja.
- Si la hoja se rompe a ras de la cabeza de la abrazadera, se pasa al ensayo de rotura en la hoja.

El ensayo de rotura en la hoja

55 Este ensayo consiste en doblar la hoja en cinco puntos diferentes distribuidos sobre su longitud, con los dientes de retención de la cabeza hacia el exterior del pliegue (el pliegue más desfavorable con la sujeción de la hoja).

- Si la hoja no se rompe después de cinco pliegues y no se ha roto en la cabeza, entonces la abrazadera se registrará en la columna "sin rotura en la hoja y en la cabeza".
- Si la hoja no se rompe pero sí la cabeza, ésta se rompió en el ensayo anterior, entonces la abrazadera se registra en la columna "sin rotura en la hoja"
- Si la hoja se rompe y la cabeza de la abrazadera no se rompe durante el ensayo anterior, la abrazadera se clasifica en la columna "sin rotura en la cabeza".
- Si la abrazadera rompe la hoja y la cabeza, no se registra en las categorías precedentes (sin rotura...).

65 En la expresión de los resultados de % sin rotura en la tabla 1, se realiza el siguiente cálculo:

$$\% \text{ sin rotura en la cabeza y en la hoja} = \% \text{ sin rotura en la hoja} + \% \text{ sin rotura en la cabeza} / 100$$

6. Resultados de los ensayos:

Tabla 1 - Resultados de los ensayos sin rotura

	T inyección (°C)	P inyección (bars)	P mantenimiento (bars)	% sin rotura en la cabeza y en la hoja
control	320 °C	150	85	92
ensayo 1	320 °C	143	65	86
ensayo 2	315 °C	145	80	88
ensayo 3	310 °C	146	85	90

5 El tiempo de ciclo para el conjunto de los ensayos es de 9 s.

Tabla 2 - Resultados de los ensayos de medición del índice de viscosidad

Productos	IV antes del moldeo/IV después del moldeo
control	136/127
ensayo 1	119/113
ensayo 2	119/117
ensayo 3	119/119

7. Conclusión:

10 Se desprende de la tabla 1 que los ensayos según la invención permiten la reducción de la temperatura de inyección hasta 10 °C en comparación con el ensayo de control, manteniendo buenas propiedades mecánicas (expresadas por el % sin rotura). Además, la tabla 3 muestra que los ensayos según la invención presentan, por una parte, un índice de viscosidad antes del moldeo significativamente inferior al de la muestra de control, lo que indica la fluidez del
 15 polímero antes del moldeo por inyección y por lo tanto su capacidad de realizar formas más o menos complejas, y por otra parte, un índice de viscosidad después del moldeo cercano al índice de viscosidad antes del moldeo, siempre en comparación con el ensayo de control. Esta pequeña diferencia entre el índice de viscosidad antes del moldeo y después del moldeo refleja el hecho de que, según la invención, es posible, reduciendo la temperatura de inyección, conservar las buenas propiedades mecánicas en las piezas obtenidas.

20 El polímero según la invención permite de este modo un buen compromiso entre las características de facilidad de aplicación de moldeo por inyección de formas más o menos complejas y la obtención de piezas moldeadas con buenas propiedades mecánicas. Además, para el polímero según la invención, la temperatura de inyección se puede reducir manteniendo al mismo tiempo el tiempo de ciclo de la instalación, lo que representa una ganancia de energía
 25 significativa desde el punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de una poliamida lubricada para la preparación de artículos de moldeo por inyección, caracterizado por que:
- la poliamida es una poliamida de tipo 6 o 66 y presenta un índice de viscosidad medido según la norma ISO307 comprendido entre 95 y 125 ml/g;
 - la poliamida se produce mediante un procedimiento de polimerización que comprende una fase de destilación a presión, una fase de descompresión, una fase de acabado y una fase de granulación;
 - 10 - un lubricante, y opcionalmente un limitador de cadena, se introduce durante el procedimiento de polimerización de poliamida, de la siguiente manera:
 - 15 ○ cuando se introduce un limitador de cadena durante el procedimiento de polimerización de poliamida, dicho limitador de cadena se introduce antes del final de la etapa de acabado,
 - cuando no se introduce ningún limitador de cadena durante el procedimiento de polimerización de poliamida, el lubricante se introduce antes del final de la etapa de acabado, y
 - el lubricante se introduce después de la fase de destilación a presión.
- 20 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el lubricante y el limitador de cadena opcional se introducen antes del final de la etapa de acabado.
3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que la poliamida presenta un índice de viscosidad medido según la norma ISO307 comprendido entre 105 y 125 ml/g, preferentemente entre 110 y 122 ml/g.
- 25 4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el lubricante es una parafina cuyo promedio en número de átomos de carbono está comprendido entre 8 y 100, preferentemente entre 12 y 80, y en particular entre 15 y 50.
- 30 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el lubricante se selecciona entre ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y sus mezclas.
6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el lubricante es una mezcla de parafina y ácidos grasos y/o sal metálica de ácido graso.
- 35 7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que el lubricante es una mezcla de parafina, ácido graso y sal metálica de ácido graso.
8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el ácido graso es ácido esteárico.
- 40 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la sal metálica de ácido graso es diestearato de aluminio.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el lubricante representa entre 0,1 y 5 % en peso con respecto al peso de poliamida.
- 45 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la poliamida se obtiene por un procedimiento que comprende una fase de concentración de sal N o una etapa de mezclado de monómeros con agua, una fase de destilación a presión y una fase de descompresión, y por que el lubricante se introduce después de la etapa de destilación a presión.
- 50 12. Uso según la reivindicación 11, caracterizado por que el lubricante se introduce después de la etapa de descompresión.
- 55 13. Uso según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que el lubricante se introduce entre el inicio y el final de la etapa de acabado.
14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que se añade un limitador de cadena durante el procedimiento de polimerización de poliamida.
- 60 15. Uso según la reivindicación 14, caracterizado por que el limitador de cadena se selecciona entre:
- monoácidos carboxílicos,
 - diácidos carboxílicos,
 - 65 - sales metálicas de mono- o di-ácidos carboxílicos,
 - monoaminas,

- diaminas en las que una de las funciones se ve obstruida, y
- sus mezclas.

- 5 16. Uso según la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que el limitador de cadena se selecciona entre ácido acético, ácido benzoico, ácido láurico, ácido propiónico, bencilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, n-dodecilamina, y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 10 17. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que el limitador de cadena se introduce antes o durante la etapa de concentración de sal N o durante la etapa de mezclado de monómeros con agua.
18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que la poliamida, cuando se introduce el lubricante, no se ha sometido a la etapa de refusión.
- 15 19. Artículos moldeados por inyección obtenidos por uso de una poliamida lubricada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizados por que dichos artículos son abrazaderas para tubos, conectores, válvulas, llaves electrónicas o eléctricas, piezas de fijación tales como elementos de sujeción, grapas o pinzas.