

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 058**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2011** **PCT/US2011/047872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2012** **WO12024268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2011** **E 11818646 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 2606083**

54 Título: **Composiciones, métodos y artículos producidos al componer poliamidas con polímeros de olefina-anhídrido maleico**

30 Prioridad:

18.08.2010 US 374817 P
13.05.2011 US 201161485826 P
03.06.2011 US 201161493058 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2018

73 Titular/es:

VERTELLUS HOLDINGS LLC (100.0%)
201 North Illinois Street Suite 1800
Indianapolis IN 46204, US

72 Inventor/es:

TARBIT, BRIAN y
ADUR, ASHOK M.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 682 058 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

Composiciones, métodos y artículos producidos al componer poliamidas con polímeros de olefina-anhídrido maleico

Una poliamida es un polímero que contiene unidades repetitivas de amidas. Estos polímeros pueden ocurrir de forma natural, con ejemplos de proteínas, como lana y seda, y pueden fabricarse artificialmente mediante polimerización de crecimiento gradual, con ejemplos de nailon, aramida y poli (aspartato) de sodio. Actualmente, las poliamidas se utilizan comúnmente en textiles, automóviles, alfombras y ropa deportiva debido a su extrema durabilidad y resistencia.

Un subconjunto de poliamidas, los náilon, es uno de los subconjuntos creados más comúnmente de polímeros sintéticos. Los náilon son típicamente copolímeros de condensación formados por reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas o al abrir el anillo de lactamas. Se pueden crear diversos polímeros de nailon ajustando la cantidad de carbonos. La nomenclatura convencional designada en estos diversos nailon y poliamidas especifican la diamina primero y el diácido segundo. Por lo tanto, la variante más comercialmente común de nailon, nailon 6-6, tiene seis carbonos donados por la diamina, y seis carbonos del diácido, y nailon 6-12 tendría seis carbonos donados por la diamina y doce carbonos donados por el diácido. Distinto del nailon 6-6, el nailon-6 es un homopolímero formado por una polimerización de abertura de anillo. Un ejemplo de esto es nailon-6 producido polimerizando caprolactama. Debido a que cada variante tiene una estructura química diferente, las propiedades físicas de los náilon difieren con respecto a su resistencia al impacto, resistencia a la tracción, elasticidad, resistencia al desgarro, temperatura de fusión, solidez del color y otras propiedades.

Los polímeros de olefina-anhídrido maleico (OMAP) se forman copolimerizando anhídrido maleico con monómeros de olefina. Los ejemplos de tales olefinas incluyen etileno, propileno, isobutileno, buteno-1, octeno, butadieno, estireno, isopreno, hexeno, alquenos de cadena larga (por ejemplo, dodeceno, dodeceno-1, tetradeceno) y similares. Algunas de estas olefinas se derivan de gas natural y/o petróleo crudo, mientras que otras se derivan de sustancias naturales o por biosíntesis. Los ejemplos de tales copolímeros incluyen, pero no se limitan a, etileno-anhídrido maleico, propileno-anhídrido maleico, copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, y copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico y terpolímeros tales como terpolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico.

Se apreciará que los productos que están hechos de poliamidas están expuestos a tensiones considerables durante la fabricación y el procesamiento, y que un método para producir nailon u otras poliamidas con mayor durabilidad se apreciaría en la técnica, y que las formulaciones de nailon específicas que tienen una mayor durabilidad serán muy apreciadas en la técnica.

El documento EP0693532 describe composiciones de moldeo de poliamida recicladas para aplicaciones de moldeo por soplado, el documento WO 1990007556 describe composiciones de nailon para moldeo por soplado y el documento US 3,673,277 describe una resina termoendurecible de poliamida y un copolímero de ácido policarboxílico y una olefina.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra la reducción de la viscosidad a alto cizallamiento resultante de la combinación de un nailon (por ejemplo, nailon-6) con EMA.

Descripción

La divulgación de la presente solicitud también proporciona diversos métodos para producir compuestos de poliamidas con copolímeros de etileno anhídrido maleico (EMA) como se describe aquí. Específicamente, al menos una realización de la presente divulgación se refiere a métodos para la reacción de materiales de tipo nailon con copolímeros de etileno y anhídrido maleico. Al menos una realización de la presente divulgación implica métodos de procesamiento tales como composición de extrusión usando un equipo conocido por un experto en la técnica. En la industria del plástico, la composición es un proceso que mezcla uno o más polímeros con uno o más aditivos para producir compuestos plásticos en uno o más pasos. Las alimentaciones pueden ser gránulos, polvo y/o líquidos, pero el producto generalmente está en forma de gránulos, para ser utilizado en otros procesos de formación de plásticos tales como extrusión e inyección. El tamaño de la máquina varía desde pequeñas máquinas de laboratorio hasta las extrusoras más grandes de la industria, que funcionan hasta 20 toneladas por hora. Habitualmente se prefieren extrusoras de doble husillo porque proporcionan una mejor mezcla a temperaturas de fusión más bajas. La mayoría de estos tienen tornillos y barriles formados por segmentos más pequeños (mezcla, transporte, ventilación y alimentación de aditivos) para poder cambiar el diseño y la secuencia de adición de cada uno de los ingredientes en la formulación para satisfacer las necesidades de producción y producto. Otros equipos tales como extrusoras de un solo husillo, extrusión de husillo oscilante, mezcladores continuos, mezcladores Banbury y extrusoras planetarias también se pueden usar para combinar. Los componentes adicionales a ser

mezclados y/o compuestos (modificadores de viscosidad, portadores de aditivos y similares) y los parámetros de procesamiento tales como temperatura de cada una de las zonas, velocidades de alimentación, tiempo de residencia y velocidad del husillo puede ser modificada por la persona capacitada en el arte para cada aplicación. El método de producción de compuestos de poliamidas según al menos una realización de la presente solicitud da como resultado un polímero compuesto con mejoras en las propiedades y el rendimiento tales como mayor rendimiento de estiramiento, resistencia al impacto, resistencia a la fluencia y resistencia a la degradación anticongelante debida a la hidrólisis del compuesto formado haciendo reaccionar poliamida con un polímero de olefina-anhídrido maleico.

Según al menos una realización del método de producción de poliamidas combinadas de la presente divulgación, el método comprende la etapa de combinar una poliamida con un copolímero de etileno anhídrido maleico en una extrusora de doble husillo u otro método de procesamiento enumerado en el párrafo anterior. Dichos gránulos se procesan posteriormente mediante un método de procesamiento de plástico tal como moldeo por inyección, película soplada o fundida, extrusión de lámina, termoformación o moldeo por soplado, en un artículo acabado tal como botella, parte moldeada, película, lámina, tela, filamento, fibra, etc.

Otra realización incluye extruir directamente dicha mezcla de reacción en un artículo acabado tal como un filamento, fibra, película, lámina y parte moldeada.

En la producción de compuestos de la presente divulgación, una poliamida puede ser cualquier poliamida apropiada como se describe en este documento. Por ejemplo, en una realización a modo de ejemplo, la poliamida puede ser un nailon, tal como nailon-6 o nailon 6-6. Adicionalmente, las poliamidas usadas en al menos una realización del método de producción de una poliamida combinada pueden ser poliamidas alifáticas, alicíclicas y aromáticas tales como una o más de nailon 6-12, nailon 4-6, nailon 9, nailon 10, nailon 6-9, nailon 11, nailon 12, nailon 5-10, nailon-meta-xileno diamina (nailon-MXD6), Kevlar® (DuPont), Nomex® (DuPont), Ixef® (Solvay Advanced Polymers), Trogamid® (Evonik Degussa) y Amodel® (Solvay Advanced Polymers). Además, en el método de producción de una poliamida combinada, se usa el copolímero alternante de etileno y anhídrido maleico (EMA) en el método de tratamiento en una relación molar de etileno a anhídrido maleico de 1:1. En otra realización más, se pueden utilizar copolímeros no alternantes o copolímeros aleatorios.

La olefina-anhídrido maleico descrito en este documento para la reacción con una poliamida tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 10.000 a 1 millón. Por ejemplo, de acuerdo con al menos una realización de ejemplo, la EMA seleccionada puede tener un peso molecular de aproximadamente 60,000 tal como el vendido bajo la marca registrada ZeMac® E-60 (E60), o la EMA seleccionada puede tener un peso molecular de aproximadamente 400,000 tal como el vendido bajo la marca registrada ZeMac® E400 (Vertellus Specialties Inc.) (E400). Además, la EMA puede usarse en una realización de ejemplo, del método para producir una poliamida combinada a una concentración de entre aproximadamente el 0.01% a aproximadamente el 20.0% p/p; aproximadamente 0.02% a aproximadamente 0.5%; aproximadamente 0.05% a aproximadamente 7.0% p/p; aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5.0% p/p; o aproximadamente 0.5% a aproximadamente 3.0% p/p.

De acuerdo con al menos una realización opcional, se agrega un paquete estabilizador a la formulación, comprendiendo el paquete estabilizador aditivos usados individualmente o en combinación uno con el otro. De acuerdo con una de tales realizaciones, los aditivos pueden comprender antioxidantes fenólicos, fosfitos, yoduro cuproso (CuI), yoduro de potasio (KI) y/u otros estabilizantes. Opcionalmente, el paquete estabilizante puede comprender de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 5.0% p/p de la mezcla de reacción global; aproximadamente 0.1% a aproximadamente 2.0% p/p; o aproximadamente 0.5% a 1.0% p/p.

Varias realizaciones ilustrativas de la invención se describen mediante las siguientes cláusulas enumeradas:

1. Un método para preparar una poliamida combinada que consiste esencialmente en:

formar una mezcla de reacción de poliamida poniendo en contacto una poliamida con un copolímero de etileno-anhídrido maleico 1:1 (relación molar), en el que el copolímero de etileno-anhídrido maleico 1:1 (relación molar) tiene un peso molecular promedio de peso en el intervalo de 10,000 a 1,000,000; y

componer la mezcla de reacción de poliamida a una temperatura de procesamiento y opcionalmente

poner en contacto la mezcla de reacción de poliamida con una fibra de vidrio.

2. El método de la cláusula 1, en el que la poliamida es un nailon.

3. El método de la cláusula 1, en el que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, nailon-9, nailon-10, nailon-11, nailon-12, nailon 6-10, poliamidas aromáticas, poliamidas elastoméricas y mezclas de los mismos.

4. El método de la cláusula 1, en el que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, y mezclas de los mismos.
- 5 5. El método de la cláusula 1, en el que el copolímero de olefina-anhídrido maleico tiene una concentración de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 0.5%, aproximadamente 0.5% a aproximadamente 1.0%, aproximadamente 1.0% a aproximadamente 1.5%, o 1.5% a aproximadamente 3.0%. p/p.
- 10 6. El método de la cláusula 1, en el que la temperatura de procesamiento es de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C.
7. El método de la cláusula 1, en el que la etapa de formar la mezcla de reacción de poliamida comprende además la etapa de combinar una poliamida con una fibra de vidrio.
- 15 8. El método de la cláusula 1, en el que la fibra de vidrio tiene una concentración de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 30%
9. El método de la cláusula 1, en el que la etapa de formar una mezcla de reacción de poliamida comprende además la etapa de poner en contacto una poliamida con uno o más agentes estabilizantes.
- 20 10. El método de la cláusula 9, en el que cada uno de los uno o más agentes estabilizantes se selecciona independientemente de un grupo que consiste en yoduro cuproso, yoduro de potasio, fosfito de tris (2,4-di-tert-butilfenil)fosfito y N,N'-hexano-1,6-diilbis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionamida)).
- 25 11. El método de la cláusula 9, en el que cada uno de los uno o más agentes estabilizantes tiene independientemente una concentración de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 1.0% p/p.
12. Una poliamida combinada producida por el proceso de la cláusula 1.
- 30 13. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, nailon-9, nailon-10, nailon-11, nailon-12, nailon 6-10, poliamidas aromáticas, poliamidas elastoméricas y mezclas de los mismos.
- 35 14. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, y mezclas de los mismos.
15. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la poliamida se selecciona de un grupo que consiste en nailon-6 y nailon 6-6.
- 40 16. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que el etileno- anhídrido maleico tiene una concentración de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 0.5%, aproximadamente 0.5% a aproximadamente 1.0%, aproximadamente 1.0% a aproximadamente 1.5%, o 1.5% a aproximadamente 3.0%. p/p.
- 45 17. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la temperatura de procesamiento es de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C.
18. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la mezcla de reacción de poliamida comprende además una fibra de vidrio.
- 50 19. La poliamida combinada de la cláusula 18, en la que la fibra de vidrio tiene una concentración de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 30%
20. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que la mezcla de reacción de poliamida comprende además uno o más agentes estabilizantes.
- 55 21. La poliamida combinada de la cláusula 20, en la que el uno o más agentes estabilizantes se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en yoduro cuproso, yoduro de potasio, fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenilo) y N,N'-hexano-1,6-diilbis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionamida)).
- 60 21. La poliamida combinada de la cláusula 21, en la que el uno o más agentes estabilizantes tienen cada uno independientemente una concentración de aproximadamente 0.01% p/p a aproximadamente 1.0% p/p.
22. La poliamida combinada de la cláusula 12, en la que el copolímero de etileno anhídrido maleico tiene un peso molecular de aproximadamente 60,000 a aproximadamente 400,000.

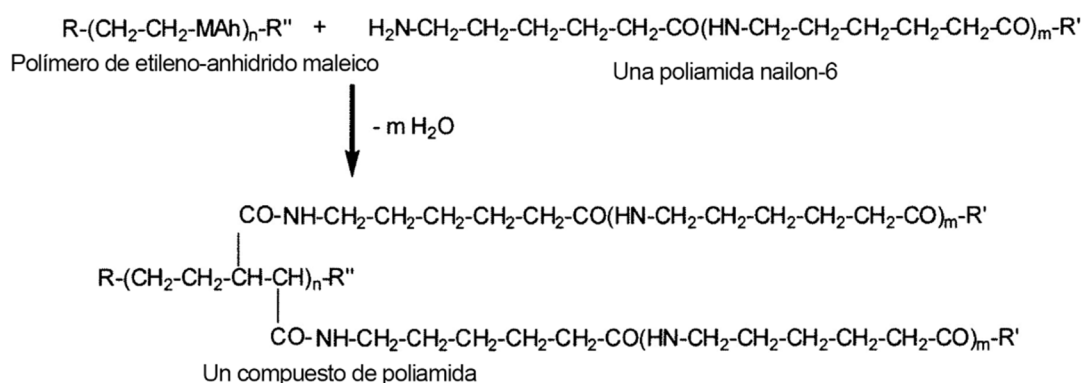
23. La poliamida combinada de una cualquiera de las cláusulas precedentes en la que la poliamida es un nailon reciclado.

Además, de acuerdo con realizaciones de ejemplo adicionales, estabilizantes y absorbentes de UV, aditivos retardadores de llama halogenados o no halogenados; refuerzos, tales como minerales o fibras, telas, filamentos móviles, tubos e hilados, hechos de vidrio, carbono, grafito, celulosa y otros materiales naturales; y/o polímeros aromáticos de alto punto de fusión (a veces denominados aramidas) están incluidos dentro de la mezcla de reacción. Plastificantes, lubricantes, modificadores de la reología, modificadores de la fricción y otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica también se pueden añadir opcionalmente a la mezcla dependiendo de los requisitos de la aplicación.

De acuerdo con al menos una etapa de formar una mezcla de reacción de poliamida, la combinación de las partes componentes se puede realizar mediante cualquier tipo de extrusor aplicable, tal como un extrusor de tornillo simple o doble, o un extrusor aplicable usado junto con un mezclador.

Mientras se lleva a cabo la etapa de composición en una realización del método de producción de una poliamida combinada de la presente divulgación, la primera temperatura puede ser cualquier temperatura suficiente para fundir la poliamida y promover la composición de una poliamida con EMA. En una realización ejemplar, con nailon-6, los ajustes de temperatura en el extrusor y la temperatura de procesamiento pueden ser de aproximadamente 230°C a aproximadamente 300°C. En otras realizaciones, los ajustes de temperatura y la temperatura de combinación pueden ser de aproximadamente 230°C a aproximadamente 260°C o de aproximadamente 220°C a 260°C. Para el nailon 6-6, dicha temperatura puede oscilar entre 250°C y 310°C o entre 240°C y 280°C. Sin embargo, para poliamidas de mayor punto de fusión, como el polímero Nomex®, tales temperaturas de procesamiento son probables en el rango de 280°C a 380°C. Para poliamidas elastoméricas tales como nailon-9, nailon-10, nailon-6,10, nailon-11 y nailon-12, el rango puede ser considerablemente menor, en el rango de 150°C a 250°C. Se reconoce que el valor superior de la temperatura de combinación puede estar vinculado por la temperatura a la cual la degradación del nailon que se está combinando se vuelve significativo, el valor más bajo puede estar limitado por el punto de fusión o ablandamiento del nailon.

Sin estar limitados por la teoría, se cree que los náilones (también llamados poliamidas) requieren la presencia de un grupo amina libre para que reaccione con los grupos anhídrido del copolímero olefina-anhídrido maleico (véase la fórmula a continuación). De manera ilustrativa, el grado Ultramid B3S, que tiene grupos amina libres y no tiene un extremo limitado, reacciona mientras que el Ultramid B27 que tiene un extremo cerrado no tiene grupos amina libres disponibles para la reacción.



En al menos una realización del método de composición de una poliamida, la etapa de formar una mezcla de reacción de poliamida puede comprender además la etapa de poner en contacto una poliamida con una fibra de vidrio. La introducción de fibra de vidrio puede ocurrir antes o después de la composición de la poliamida con EMA. La fibra de vidrio puede tener una concentración de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 60%; aproximadamente 10% a aproximadamente 50%. Además, en una realización a modo de ejemplo de la presente divulgación, una fibra de vidrio puede tener un grado y tamaño aplicables con combinaciones de nailon.

De acuerdo con otras realizaciones a modo de ejemplo, otros refuerzos pueden combinarse con la poliamida, que incluye nanotubos de carbono, mica, talco, carbonato de calcio, wollastonita, fibras de carbono, fibras de Kevlar®, nanopartículas hechas de arcilla y otros materiales. Otras realizaciones incluyen telas, filamentos móviles, tubos e hilos, hechos de vidrio, celulosa y otros materiales naturales, carbono, grafito, polímeros aromáticos de alto punto de fusión (a veces denominados aramidas) y cerámicas. Un ejemplo específico son las fibras Kevlar®, con un

diámetro de 12 micras y una longitud de fibra de 0.5 pulgadas. Otro ejemplo es una tela de fibra de vidrio orientada biaxialmente como VECTORPLY™ E-LTM 3610.

- 5 Una realización de ejemplo del método de producción de una poliamida combinada también puede comprender la etapa de moldeo por inyección de la poliamida. Opcionalmente, la poliamida puede combinarse con la EMA directamente durante el moldeo por inyección.

10 Como resultado de producir una poliamida combinada mediante una realización del método de la presente divulgación, se encontró que la poliamida tratada (es decir, poliamida combinada) exhibía una mayor resistencia al impacto y/o una mayor resistencia a la tracción en comparación con la poliamida no combinada. La resistencia al impacto aumentada puede ser de al menos aproximadamente 5%, al menos aproximadamente 10%, al menos aproximadamente 15%, al menos aproximadamente 20%, al menos aproximadamente 25%, al menos aproximadamente 28%, al menos aproximadamente 30%, al menos aproximadamente 33%, al menos aproximadamente 35%, al menos aproximadamente 40%, o al menos aproximadamente 50%, mayor que la poliamida no combinada.

15 De acuerdo con al menos una realización de una poliamida combinada de la presente divulgación, se describe una poliamida combinada formada por el proceso de composición de la poliamida con una EMA. Opcionalmente, la poliamida puede ser un nailon-6 o un nailon-66 y el EMA tiene un peso molecular en peso de aproximadamente 60,000 a aproximadamente 400,000. La poliamida también puede ser nailon-9, nailon-12, nailon-11, nailon 4-6, o cualquiera de las poliamidas listadas aquí. En otra realización ilustrativa, la poliamida combinada con la EMA en cualquiera de las realizaciones descritas en este documento puede ser un nailon reciclado.

25 El nailon reciclado/poliamida puede incluir muchos tipos diferentes de materiales de diversa calidad de diversas industrias. La poliamida reciclada puede ser de fuentes postindustriales o fuentes postconsumo o de una combinación de ambas. Un ejemplo de nailon reciclado de alta calidad es el nailon no coloreado que tiene un peso molecular suficiente para el moldeo por inyección. Otro nailon reciclado ilustrativo es poliamida/nailon "fuera de especificación" o "no el mejor" que no cumple con las especificaciones para el uso previsto o es material de transición que se produce durante el cambio entre la producción de un grado de nailon y otro grado en nailon. Este tipo de producto de material de nailon reciclado tiene un precio de aproximadamente 2-5% por debajo del precio del mejor nailon a aproximadamente 25% por debajo del precio del mejor nailon, dependiendo de las condiciones del mercado. Gran parte del nailon reciclado de menor calidad disponible actualmente se destina a los rellenos sanitarios. Fuentes ilustrativas de nailon reciclado de menor calidad son la industria textil o de calcejería. Otra fuente son las redes de pescado recicladas. Gran parte de este material de menor calidad es un nailon de baja viscosidad, que usualmente no puede usarse para aplicaciones de moldeo por inyección sin modificación como se describe aquí. El nailon reciclado de la industria automotriz es típicamente negro y no se puede usar para aplicaciones que no sean negras. El nailon reciclado también puede contener uno o más polímeros que no sean de poliamida. En un ejemplo ilustrativo, los residuos de alfombras normalmente contienen 80-85% de poliamida, siendo el material restante poliéster, polipropileno y algo de poliuretano. Debido a un rendimiento mecánico deficiente, tales residuos de alfombras no suelen reutilizarse y terminan en rellenos sanitarios. Dependiendo del rendimiento y la calidad del material, los precios de las poliamidas varían. Combinando estos tipos de poliamidas recicladas con copolímeros de EMA como se describe aquí, estos materiales se pueden usar para más aplicaciones de valor agregado.

45 Se puede incorporar una poliamida reaccionada o combinada en cualquier producto en el que se desee un rendimiento incrementado respecto a la poliamida no combinada. En una realización a modo de ejemplo, la poliamida combinada puede incorporarse a cualquiera de una fibra de alfombra, indumentaria, airbags, neumáticos, cuerdas, cintas transportadoras, mangueras, equipaje, productos moldeados (tales como piezas de automóviles, armazones de armas, piezas eléctricas y mangos de herramientas), productos de higiene personal (como cepillos de dientes), dispositivos médicos y productos quirúrgicos, películas de envasado de alimentos, juntas resistentes al aceite, productos de defensa y aeroespaciales, y materiales a prueba de balas.

50 Las composiciones reticuladas de esta divulgación preparadas usando niveles relativamente más altos de un polímero de olefina-anhídrido maleico (OMAP) en una matriz de poliamida se usan para aplicaciones de nailon fundido o laminado térmicamente. Para alcanzar tales objetivos, la relación de OMAP está en el intervalo de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% p/p, o aproximadamente 10% a aproximadamente 20%. Las aplicaciones para una composición reticulada de esta variedad se procesan opcionalmente por métodos usados típicamente para polímeros termooestables, algunos de los cuales usan refuerzo con telas hechas de fibras de vidrio. Dichos polímeros pueden ser útiles para aplicaciones que van desde el reemplazo de metal (por ejemplo, partes mecánicas, dispositivos médicos y similares) para usar en el transporte. Otros usos incluyen aplicaciones en defensa y aeroespacio. El polímero de olefina-anhídrido maleico puede ser un polímero de etileno-anhídrido maleico alternante 1:1.

Como se usa en este documento, el término "combinar" generalmente se refiere a un proceso que mezcla uno o más polímeros con uno o más aditivos para producir compuestos plásticos en una o más etapas. Los materiales a mezclar pueden estar en forma de gránulos, polvos y/o líquidos. Normalmente, el producto está en forma de gránulos para su uso en otros procesos de conformación de plásticos, como la extrusión y el moldeo por inyección.

Métodos y ejemplos

Materiales

Se usaron poliamida 6 (grado Ultramid™ B3S) y poliamida 6,6 (grado Ultramid™ A34), ambas preferente de BASF, tal como se recibió, al igual que la poliamida 6 reciclada. Se tuvo cuidado de asegurar que todos los grados permanecieran secos. En estos ejemplos ilustrativos, se utilizó una calidad de copolímero alterno de etileno-anhídrido maleico 1:1 ZeMac™ E60 (E60) de Vertellus Specialties Inc. con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 60,000. También se usó en ejemplos ilustrativos una calidad de copolímero alterno de etileno-anhídrido maleico 1:1 ZeMac™ E400 (E400) de Vertellus Specialties Inc. con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 400,000. Un paquete estabilizador, que consiste en 0.09% de yoduro de potasio (KI), 0.01% de yoduro cuproso (CuI), 0.4% de Irgafos™ 168 (estabilizador de fosfito) y 0.5% de Irganox™ 1098 (antioxidante de fenol impedido), se utilizó con todas las muestras combinadas.

Preparación de poliamida combinada general

Los gránulos compuestos de poliamida combinada con E60 o E400 se prepararon en una extrusora de doble husillo de malla cruzada contraria a la rotación (Bertstroff 25 mm. 32D). Las muestras de poliamida-6 y poliamida-6 reciclada se corrieron usando los ajustes de temperatura de 235, 245, 255, 245, 240, 240, 240, 240°C, mientras que las muestras de poliamida-6,6 se combinaron usando ajustes de temperatura de 250, 265, 275, 270, 270, 270, 270, 280°C. Para las corridas reforzadas con GF, la fibra de vidrio, a un nivel de carga del 30%, se alimentó aguas abajo con un alimentador lateral.

Métodos de prueba generales

Las medidas de resistencia a la tracción, flexión, al impacto Izod con muesca, y el índice de flujo de fusión se llevaron a cabo utilizando los métodos estándar ASTM D-638, D-790, D-256 y D-1238, respectivamente, a 23°C. La resistencia al impacto Charpy se midió utilizando el método ISO-179-2/2 a temperatura ambiente (23°C) y a -30°C. La temperatura de deformación/distorsión del calor se midió usando el método ASTM D-648. Estas pruebas mecánicas y térmicas se llevaron a cabo sin secado adicional, las muestras se usaron como moldeadas después de acondicionar la muestra de prueba según el protocolo ASTM. Se llevaron a cabo pruebas de absorción de agua después del secado hasta el equilibrio para asegurar que se haya eliminado toda el agua absorbida y que todas las muestras estén secas. El porcentaje de aumento en la cantidad de agua absorbida se determinó después de 24, 48 y 72 horas.

Poliamida-6 preferente

La poliamida-6 se combinó con un 1% de copolímero de anhídrido maleico-etileno, con y sin 30% de fibra de vidrio. La resistencia a la tracción, el alargamiento y la resistencia al impacto Izod con muesca de los materiales compuestos resultantes se muestran en la TABLA 1 a continuación.

Formulación	Nailon-6 + sin aditivo	Nailon-6 + 1% E60	Nailon-6 + 30% Fibra de vidrio + sin aditivo	Nailon-6 + 30% Fibra de vidrio + 1% E60
Resistencia a la tracción en deformación (MPa)	50	70.5	69	79
Elongación a la tracción en ruptura (%)	5.9	8.0	4.9	9.2
Elongación a la tracción en rendimiento (%)	5.2	7.9	4.9	8.8
Módulo de tracción (MPa)	1150	1200	2250	2400
Izod con muesca (pie-lb./pulg.)	1.30	1.55	1.50	2.00

Izod con muesca (J/m.)	69	83	80	107
---------------------------	----	----	----	-----

Los resultados de resistencia a la tracción, elongación y resistencia al impacto Izod con muescas mostradas en la TABLA 1 demuestran que el copolímero alternante potencia las tres propiedades con y sin 30% de fibra de vidrio. Típicamente, cuando la resistencia a la tracción aumenta en la mayoría de los plásticos con algún tipo de modificación, la elongación disminuye y viceversa. Se ha descubierto que la combinación de la poliamida con EMA da como resultado que tanto la resistencia a la tracción como la elongación aumentan simultáneamente. Se cree que estas observaciones muestran que la estructura básica de al menos parte de la poliamida está siendo modificada en una estructura altamente ramificada con un peso molecular muy alto que da como resultado una poliamida combinada más fuerte y más dura.

Durante la combinación, se observa un aumento tanto en la viscosidad como en el torque. Cuando se usó una calidad de poliamida sin grupos terminales, no se observó aumento de la viscosidad o propiedades mecánicas. Se cree que esto indica que no puede producirse reacción de amidación en ausencia de grupos terminales de amina en la poliamida. También se observó que la reticulación puede ocurrir a altas cargas de la EMA (>10%) y el material compuesto resultante no fluye. El uso de otros materiales que tienen un grupo reactivo, es decir, un anhídrido (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico) o un modificador con un grupo reactivo en cada extremo, muestra solo un ligero aumento de la viscosidad y un pequeño aumento de las propiedades mecánicas en comparación con el uso de copolímeros EMA (estructuras únicas con miles de grupos reactivos en cada cadena molecular) divulgados en este documento. Este aumento en la viscosidad también da como resultado una reducción del caudal de fundido de la poliamida-6 como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Aditivo	Caudal de fundido @ 235°C & 1 kg (g/10 min)
Sin combinación - REF	9.7
0.1% E60	4.3
0.3% E60	1.7
0.5% E60	1.0

Poliamida-6,6 preferente

Durante la combinación, se observó que la poliamida 6,6 generaba un aumento de la viscosidad y un par de torsión más altos a los mismos niveles de carga de EMA. Esto puede atribuirse en parte a la mayor temperatura a la que se procesa la poliamida-6,6 en comparación con la poliamida-6, pero también porque se entiende que la poliamida-6,6 típicamente tiene grupos terminales de amina en ambos extremos. De forma similar a los resultados para la poliamida-6, las propiedades mecánicas de la poliamida-6,6 también se mejoran mientras que el Caudal del fundido disminuye. Además, observamos un aumento en la temperatura de deflexión del calor como se muestra en la TABLA 3 a continuación.

TABLA 3

Aditivo	Caudal de fundido @ 275°C & 5 kg (g/10 min)	Temp. Deflexión de calor °C a 1.82 Mpa (264 psi)
Sin combinación REF	142.05	59.6
Sin aditivo REF	29.06	70.5
0.1% E60	21.12	74.1
0.3% E60	8.98	71.0
0.5% E60	2.27	71.3

Nailon-6 reciclado

La poliamida reciclada utilizada para este estudio fue principalmente nailon-6 de una fuente industrial. Debido a la presencia de algo de nailon-6,6 en esta poliamida reciclada, el caudal de fundido es más bajo de lo que normalmente se esperaría de una corriente reciclada con solo poliamida-6. Durante la combinación generó menos torque que el nailon preferente correspondiente-6. Sin estar limitados por la teoría, se cree que el par más bajo se debe a la degradación esperada causada por el historial de calor adicional del nailon-6 reciclado en comparación con el nailon-6 preferente. La TABLA 4 muestra la disminución del caudal de fundido en poliamida reciclada combinada con E60. Se cree que esta disminución en la velocidad de flujo de fusión se debe a la extensión de la cadena y la ramificación resultante. El adelgazamiento por cizalladura resultante permitió un moldeo por inyección excelente, al contrario de lo que cabría esperar a partir de los caudales de fundido fraccionales obtenidos. Cuando se moldearon las muestras de prueba ASTM.

Tabla 4

Aditivo	Caudal de fundido (ASTM D-1238) 235°C w/1 kg (g/10 min)
sin E60 REF	13
Sin aditivo REF	6.2
0.1% E60	1.17
0.3% E60	0.80
0.5% E60	0.44
1% E60	0.5
3% E60	1.6
Nailon-6 preferente	9.65

La resistencia a la tracción de las muestras moldeadas por inyección se midió como se describe en el protocolo ASTM D638. Los resultados se muestran en la TABLA 5. Diversos grados comerciales de grados preferentes de poliamida-6 difieren ligeramente en términos de valores de resistencia a la tracción como se indica en las hojas de datos de especificación proporcionadas por el proveedor.

Como los datos en la TABLA 5 muestran, después de la combinación reactiva de la poliamida con el copolímero alternante de anhídrido maleico etileno para producir poliamida reciclada combinada, los valores de resistencia a la tracción coinciden o se aproximan al rango de valores de grados de poliamida preferentes (75 a 85 MPa). También se mejoran otras propiedades de la poliamida reciclada combinada. La TABLA 6 muestra las propiedades del módulo de flexión de la poliamida reciclada en función de la adición de bajas cargas del mismo copolímero alternante de etileno y anhídrido maleico.

Este aumento en el módulo de flexión de la poliamida reciclada combinada iguala o excede el rango similar de módulo de flexión de los diversos grados de poliamida-6 preferente disponible de diferentes proveedores. También se observa un aumento en la resistencia a la flexión a la rotura para la poliamida reciclada combinada como se muestra en la TABLA 6. Se ve a partir de los valores tanto para el módulo de flexión como para la resistencia a la flexión en la ruptura que los valores aumentan en función de la cantidad de copolímero alternante añadido de 0.1 a 0.5%. Los valores no parecen aumentar aún más cuando el porcentaje de E60 agregado se incrementa aún más.

Tabla 5 Aumento de la resistencia a la tracción de poliamida reciclada debido a la reacción E60.

Poliamida reciclada combinada	PROPIEDADES DE TRACCIÓN (ASTM D638)	
Aditivo	Resistencia a la tracción @ Rendimiento (MPa)	Elongación @ Ruptura (%)
sin E60 REF	61.1	19.47
sin aditivo REF	78.2	18.24
0.1% E60	78.5	12.66
0.3% E60	80.2	17.58

0.5% E60	79.5	12.79
1% E60	82.0	29.17
3% E60	80.4	15.91
Nailon -6 preferente	83.6	12.41

Tabla 6 Aumento del módulo de flexión y la resistencia de la poliamida reciclada debido a la reacción E60.

Aditivo	FLEXIÓN ASTM D790	
	Módulo a la flexión (Mpa)	Resistencia a la flexión @ Ruptura (Mpa)
sin E60 REF	2385	77.2
sin aditivo REF	2632	102.5
0.1% E60	2689	105.7
0.3% E60	2749	114.0
0.5% E60	3016	121.1
1% E60	2867	110.8
3% E60	2866	113.3
Nailon -6 preferente	2796	113.8

5 La resistencia al impacto de Izod para la poliamida reciclada combinada se midió de acuerdo con el protocolo ASTM D256. Los resultados medidos a temperatura ambiente (23°C) y a -30°C se muestran en la TABLA 7. Los resultados muestran un aumento en función del nivel de adición del copolímero alternativo a temperatura ambiente y a -30°C. Lo que es sorprendente, sin embargo, es que los valores medidos a baja temperatura inesperadamente son más altos que los valores medidos en temperatura ambiente y son más altos que los valores medidos para nailon-6 preferente.

La resistencia al impacto de Charpy medida a 23°C y -30°C se muestra en la TABLA 8. Se observan aumentos en la resistencia al impacto de Charpy en comparación con sin agregar el copolímero alternante. Sin embargo, el aumento no es progresivo a un nivel de carga del 0.5% a 23°C. Cuando se comparan con los valores de poliamida preferente, se rebasan a 23°C para las tres cargas, pero solo al 0.5% a -30°C.

Tabla 7 Aumento de la resistencia al impacto Izod de la poliamida reciclada combinada con E60 medido a 23°C y -30°C.

Aditivo	IMPACTO IZOD (pie-lb/pulg.) ASTM D256	
	@ 23°C	@ -30°C
sin E60 REF	0.52	0.42 (CB)
sin aditivo REF	0.87	0.45 (CB)
0.1% E60	0.96	1.01 (CB)
0.3% E60	1.05	1.30 (CB)
0.5% E60	1.32	1.39 (CB)
Nailon-6 preferente	1.33 (CB)	0.46 (CB)

Tabla 8 Aumento de la resistencia al impacto Charpy de la poliamida reciclada combinada con E60 medida a temperatura ambiente (23°C) y -30°C.

Aditivo	IMPACTO CHARPY ISO-179-2/2 (KJ/m ²)	
	@ 23°C	@ -30°C
sin E60 REF	33.8	24.7
sin aditivo REF	46.9	19.9
0.1% E60	40.3	23.7
0.3% E60	48.4	29.2
0.5% E60	40.1	39.4
Nailon-6 preferente	32.2	22.3

Se aprecia que la adición del E60 polar como aditivo puede dar como resultado un aumento de la absorción de agua de las muestras de poliamida combinada. Las mediciones de absorción de agua se llevaron a cabo después de secar la muestra hasta el equilibrio para asegurar que estuvieran secas. La cantidad de agua absorbida se determinó después de 24, 48 y 72 horas. Como se muestra en la Tabla 9, solo se observa un pequeño aumento en la absorción de agua en las muestras de poliamida combinadas con el copolímero E60.

Tabla 9

Aditivo	Absorción de agua (%)		
	24 Hrs.	48 Hrs.	72 Hrs.
sin E60 REF	1.03	1.48	1.79
sin aditivo REF	1.02	1.42	1.77
0.1% E60	1.28	1.69	2.24
0.3% E60	0.88	1.32	1.56
0.5% E60	0.69	1.10	1.97
1% E60	1.09	1.50	1.8
3% E60	0.87	1.38	1.82

Ejemplo

Para determinar el efecto de los copolímeros de etileno y anhídrido maleico (EMA) sobre nailon-6 y nailon 6-6, ambos tipos de nailon se combinaron con 30% de fibra de vidrio, 1.4% EMA y un paquete estabilizador que comprende la combinación de compuestos divulgados en la TABLA 2. Luego se moldearon gránulos del nailon combinados en muestras de prueba ASTM y se probaron las siguientes propiedades: resistencia al impacto Izod con muescas, resistencia al impacto Izod sin muescas, así como a las propiedades de tracción, deformación a la rotura y deformación al rendimiento. La combinación del nailon, fibra de vidrio, EMA y el paquete estabilizador se realizó en una extrusora de doble husillo con todos los componentes añadidos a una tolva. De acuerdo con la realización de ejemplo, el procesamiento de la temperatura de fusión de la mezcla de nailon fue de 260°C para compuestos de nailon-6,6 y de 240°C para compuestos de nailon-6. Los resultados ilustrativos del análisis de las propiedades del nailon combinado en comparación con el nailon no combinado se muestran en la TABLA 10. La calidad de fibra de vidrio utilizada en la mezcla fue un cordón troceado de vidrio E de alto rendimiento con un diámetro de 10 µ y una longitud de 4.5 mm, que se usa habitualmente en la composición por extrusión con sistemas de resina de poliamida.

Tabla 10

Comparación de las propiedades físicas de los compuestos de Nailon			
Formulación (todos con 30% Fibra de vidrio E*)	Nailon-6 sin EMA REF	Nailon-6 w/E400	Nailon-6 w/E60
Resistencia a la tracción (MPa)	176.3	162.1	160.9
Elongación a la tracción (%)	3.70	4.86	5.50
Izod con muesca (pie-lb./pulg.)	1.80	1.62	2.30
Izod sin muesca (pie-lb./pulg.)	20.5	17.5	23.1

Tabla 11

Composición estabilizadora como una función del peso de compuesto total	
Compuesto	% p/p a total 100%
Yoduro Cuproso	0.01%
Yoduro de Potasio	0.09%
Irgafos 168 (fosfito)	0.40%
Irganox 1098 (fenol impedido)	0.50%

- 5 En cada una de las siguientes TABLAS 12-15, a excepción de la primera entrada, cada polímero se combinó con la composición estabilizadora que se muestra en la Tabla 11

Tabla 12 - Velocidad de flujo de fusión de Nailon-6 reciclado @ 235°C & 1 kg (g/10 min)

No combinado REF	Sin aditivo REF	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60
13.0	6.2	1.2	0.8	0.4	0.5	1.6

10

Tabla 13 - Resistencia a la tracción del Nailon-6 reciclado (MPa)*

No combinado	Sin aditivo	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60
61.1	78.2	78.5	80.2	79.5	82.0	80.4
*Los valores para Nailon preferente están en el rango de aproximadamente 65-71 MPa						

15

Tabla 14 - Módulo flexible de Nailon-6 reciclado (MPa)*

No combinado REF	Sin aditivo REF	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60	1% E400
2385	2632	2689	2749	3016	2867	2866	3000
*Los valores para Nailon están en el intervalo de aproximadamente 2600-2800 MPa							

Tabla 15 - Resistencia a la flexión @ Ruptura de Nailon-6 reciclado (MPa)*

No compuesto REF	Sin aditivo REF	0.1% E60	0.3% E60	0.5% E60	1% E60	3% E60	1% E400
77.24	102.52	105.70	113.95	121.09	110.78	113.3	119.15
*Los valores para Nailon preferente están en el intervalo de aproximadamente 100-108 MPa							

Tabla 16

Al 0.1% de ZeMac E-60 en Nylon 6-6 preferente (Ultramid A34 de BASF), la poliamida compuesta produce una mejora de varias propiedades:													
	Propiedades de tracción					Flexión		Impacto Izod		Impacto Charpy	HDT	MFI	Gravedad específica
	ASTM D638					ASTM D790		ASTM D256		ISO-179-2/2	ASTM D648	ASTM D1238	ASTM D792
Aditivo	Módulos (MPa)	Tensión Rendimiento (MPa)	Tensión Ruptura (MPa)	Tensión Ruptura (%)	@	Módulos (MPa)	Tensión Ruptura (MPa)	Temp. ambiente (pie-lb/pulg.)	-30 °C (pie-lb/pulg.)	Temp. ambiente (KJ/m ²)	-30 °C (KJ/m ²)	275 °C & 5Kg (g/10min)	(g/ml)
No combina do REF	2653	75.4	56.9	33.6		2787	100.8	0.54 (CB)	0.48 (CB)	36.00 (NB)	33.6 (NB)	142.1	1.14
0.1% E60	2719	84.8	66.1	13.1		2781	112.3	1.07 (CB)	0.42 (CB)	35.0 (NB)	35.8 (NB)	21.1	1.14
MFI - índice de flujo de fusión, HDT - Temperatura de deflexión del calor, NB - sin ruptura, CB - ruptura completa HB - media ruptura													

Tabla 17

Nailon-6 preferente (Ultramid B3S de BASF) combinado con E60 muestra una mejora en las siguientes propiedades:									
	Propiedades de tracción		Flexión		Impacto Izod	Impacto Charpy		HDT	MFI
	ASTM D638		ASTM D790		ASTM D256	ISO-179-2/2		ASTM D648	ASTM D1238
Aditivo	Tensión @Rendimiento (MPa)	Tensión @Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Tensión @ruptura (MPa)	-30°C (pie-lb/pulg.)	23°C (KJ/m²)	-30°C (KJ/m²)	264 psi (°C)	235°C w/1kg (g/10min)
No combinado REF	83.6	12.4	2796.1	113.8	0.46 (CB)	32.2 (NB)	22.3 (CB)	62.1	9.65
0.1% E60	78.4	11.4	2680.2	105.4	0.38 (CB)	42.9 (NB)	(CB)	59.1	4.34
0.3% E60	78.8	14.5	2747.6	106.9	0.46 (CB)	44.6 (NB)		55.3	1.73
0.5% E60	85.4	15.0	2992.0	121.3	0.61 (CB)	49.7 (NB)	23.9 (CB) 27.0 (CB)	56.5	0.97

Tabla 18

Propiedades del nailon-6 preferente (Ultramid B3S de BASF) compuesto con 30% de fibra de vidrio y E60												
	Propiedades de tracción				Flexión			Impacto Izod		Impacto Charpy		HDT
	ASTM D638				ASTM D790			ASTM D256		ISO-179-2/2		AST M D648
Aditivo	Módulo (MPa)	Tensión @ Rendimiento (MPa)	Tensión @ Ruptura (MPa)	Tensión @ Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Tensión @ Ruptura (MPa)	Tensión @ Rendimiento (MPa)	Temp. Ambiente (pies-lb/pulg.)	-30 °C (pies-lb/pulg.)	Temp. Ambiente (KJ/m ²)	-30 °C (KJ/m ²)	264 psi (°C)
0.3% E60	5586	78.8	78.6	3.17	7263	112.6	24.6	1.13 (CB)	0.77 (CB)	6.24 (CB)	5.80 (CB)	198.8
0.5% E60	5547	82.9	82.5	3.34	6744	122.9	130.9	1.13 (CB)	0.73 (CB)	7.09 (CB)	7.62 (CB)	192.3

Tabla 19

Propiedades de Nailon-6,6 preferente (Ultramid A-34 de BASF) con 30% de fibra de vidrio.										
30% de GF en Nailon 6-6 (Ultramid A34)		Propiedades de tracción ASTM D638				Impacto Izod ASTM D790		Impacto Charpy ASTM D256		Charpy ISO-179-2/2
Aditivo		Módulo de tracción	Resistencia a la tracción @ Rendimiento	Tensión a la tracción @ Ruptura	Tensión (elongación) @ Ruptura	Módulo	Resistencia a la flexión @ Ruptura	23 °C	-30 °C	-30 °C
		(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(pies-lb/pulg.)	(pies-lb/pulg.)	(KJ/m²)
0.3% E60		6548	97.1	97.7	2.86	7471	140.6	0.94 (CB)	0.71 (CB)	5.50 (CB)
0.5% E60		5723	102.8	102.5	3.36	6873	144.6	0.93 (CB)	0.67 (CB)	6.79 (CB)

Ejemplo

De acuerdo con este ejemplo, se evaluó el efecto de hacer reaccionar nailon reciclado con diversos copolímeros de etileno anhídrido maleico (EMA). Según al menos una realización de ejemplo, el nailon reciclado se procesó con EMA como se analiza con más detalle a continuación, y el producto de reacción se evaluó para resistencia a la degradación anticongelante debido a hidrólisis y resistencia al impacto en comparación con nailon reciclado no tratado. Los resultados indican que el procesamiento de nailon y otras poliamidas con EMA puede mejorar tanto la resistencia a la degradación anticongelante debido a las propiedades de hidrólisis como la resistencia al impacto de la composición sobre las poliamidas no combinadas.

El compuesto de nailon-6 exhibió un aumento en la resistencia al impacto Izod con muesca de 3 pies-lb/pulg. para nailon-6 no combinado a entre 3.78 pies-lb/pulg. y 4.72 pies-lb/pulg. Además del aumento en la resistencia a la degradación anticongelante debido a la hidrólisis y la resistencia al impacto, se espera que el nailon combinado muestre un aumento en la resistencia al desgarro, una reducción en la fluencia y una disminución del coeficiente de expansión térmica lineal.

Ejemplo

Las propiedades de diversas mezclas de nailon-6 (PA6) (como se muestra en la Tabla 20) se probaron con y sin copolímero de etileno-anhídrido maleico (EMA) para determinar el efecto que el tratamiento de nailon-6 con EMA tiene sobre las características físicas del nailon-6. Al realizar el tratamiento de nailon-6, la mezcla nailon-6/EMA se mezcló en una extrusora de doble husillo corrotatoria (Leistritz, ZSE, 27HP, D=40 mm), y luego se moldeó por inyección con una máquina de moldeo por inyección (Cincinnati Milacron-Fanuc, Roboshot, 55USTON, 1.95or) en barras estándar de tracción e impacto. Las condiciones de combinación en las que se mezcló nailon-6 se muestran en la TABLA 21. Adicionalmente, las condiciones de moldeo por inyección se muestran en la TABLA 22. Además, antes del mezclado, todo el nailon-6 se presecó a 85°C durante la noche. Las propiedades de varias mezclas de nailon-6 con EMA se muestran en las TABLAS 12-15

Tabla 20

Componentes de la mezcla de nailon			
Mezcla	Contenido de polímero [phr]	Contenido de relleno [phr]	Contenido de EMA [phr]
Nailon-6	100	0	0
Nailon-6 + EMA**	100	0	10
Nailon-6 + EMA	100	0	1
Nailon-6 + GF	67	33	0
Nailon-6 + GF + EMA**	70	30	10
Nailon-6 + GF + EMA*	70	30	1

Tabla 21 - Condiciones de combinación de PA6

	Temp. [°C]	RPM	Par [%]	Presión [psi]	Alimentación [%]
Nailon-6 + GF	200-230-240	50	60	80	20
Nailon-6 + GF + EMA	200-230-240	65	30	310	20
Nailon-6 + EMA	200-230-240	65	30	350	25
Nailon-6	200-220-230	50	40	30	25

Tabla 22

Condiciones de moldeo por inyección			
	Temp. [°F]	Temp. de molde [°F]	Tiempo de enfriado [seg]

Nailon-6 + GF	440-465	150	30
Nailon-6 + GF + EMA	440-465	150	30
Nailon-6 + EMA	440-465	150	30
<u>Nailon-6</u>	440-465	150	30
GF – fibra de vidrio			

Todas las muestras se probaron para determinar las propiedades de impacto de acuerdo con ASTM D256 con un péndulo de 2 lb-pies y las propiedades de tracción de acuerdo con ASTM D638 a una velocidad de cruceta de 50 mm/min. Al determinar estas propiedades, el Módulo de tracción (como se muestra en la TABLA 1) indica la fuerza para doblarse. Se apreciará que a medida que aumentan los resultados, aumenta la rigidez de la muestra, mientras que a medida que los resultados bajan, la flexibilidad aumenta. Como se muestra en la TABLA 1, la deformación en la ruptura se calculó como un porcentaje, donde los números altos indican estirabilidad antes de que la muestra se rompa. La deformación en el rendimiento, que se muestra en la TABLA 1, se calculó para cada muestra, indicando la fuerza en el ápice antes de la reducción. En otras palabras, a medida que el material se estira, requiere más fuerza para estirarse, hasta que alcanza un punto de "estrangulamiento", donde la muestra se adelgaza lo suficiente como para requerir menos fuerza para estirarse. En general, se apreciará que los materiales frágiles no se estrangulan. Además, como se muestra en la TABLA 1, indica la deformación en el rendimiento, que denota el cambio porcentual de longitud, donde un valor más alto indica cuanto más tiempo debe estirar la muestra antes de que finalmente se rompa. Por último, las muestras se probaron para la resistencia al impacto, que es la fuerza requerida para romper la muestra. Esta es una prueba de impacto de alta velocidad, en la que cuanto mayor es el número, mayor es la resistencia al impacto. Cada una de estas pruebas se realizó entre 4 y 5 veces y se informó el promedio.

Ejemplo

40 g. de gránulos de nailon-6 y 4 g. de ZeMac® E-60 (E60) se mezclaron en estado fundido en un recipiente de mezcla de laboratorio Brabender, se precalentó a 245°C y se mezcló hasta que todos los gránulos se fundieron y la mezcla fluyó bien. A proporciones de al 10% y superiores, el copolímero de anhídrido maleico-etileno no fluía, y parecía reticular la poliamida.

Ejemplo

Las barras de tracción moldeadas se sumergen en fluido del radiador (anticongelante premezclado listo para usar Prestone® disponible comercialmente) a 125°C durante hasta 3000 horas (intervalos de 500 horas). Un conjunto de 5 muestras para cada formulación se elimina del fluido de prueba a intervalos de 500 horas, se lava con agua, se seca y se prueban sus propiedades de tracción. La resistencia a la hidrólisis se demuestra comparando las propiedades de tracción de las barras tratadas con las barras no tratadas.

Aunque se han descrito en detalle en este documento diversas realizaciones de métodos de producción de composiciones y métodos de uso de las composiciones, las realizaciones se ofrecen meramente a modo de ejemplos no limitativos de la invención descrita en este documento. Muchas variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas en este documento serán evidentes a la luz de la divulgación. Por lo tanto, se entenderá que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones, y los equivalentes pueden ser sustituidos por elementos de los mismos, sin apartarse del alcance de la invención. De hecho, esta divulgación no pretende ser exhaustiva o limitar el alcance de la invención. El alcance de la invención debe definirse por las reivindicaciones adjuntas, y por sus equivalentes.

Además, al describir las realizaciones representativas, la divulgación puede haber presentado un método y/o proceso como una secuencia particular de etapas. Sin embargo, en la medida en que el método o proceso no se base en el orden particular de los pasos aquí establecidos, el método o proceso no debe limitarse a la secuencia particular de pasos descritos. Se apreciará que pueden ser posibles otras secuencias de pasos. Por lo tanto, el orden particular de los pasos divulgados en este documento no debe interpretarse como limitaciones de las reivindicaciones. Además, las reivindicaciones dirigidas a un método y/o proceso no deben limitarse a la realización de sus pasos en el orden en que fueron escritos.

Por lo tanto, se pretende que la invención incluirá, y esta descripción y las reivindicaciones adjuntas abarcarán, todas las modificaciones y cambios aparentes basados en esta divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una poliamida combinada que consiste esencialmente en:
 - 5 formar una mezcla de reacción de poliamida poniendo en contacto una poliamida con un copolímero de etileno y anhídrido maleico 1:1 (relación molar), en el que el copolímero de etileno y anhídrido maleico 1:1 (relación molar) tiene un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 10,000 a 1,000,000; y
 - 10 combinar la mezcla de reacción de poliamida a una temperatura de procesamiento y opcionalmente poner en contacto la mezcla de reacción de poliamida con una fibra de vidrio.
2. Una poliamida combinada producida por el proceso de la reivindicación 1.
3. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que la poliamida se
15 selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, nailon-9, nailon-10, nailon-11, nailon-12, nailon 6-10, poliamidas aromáticas, poliamidas elastoméricas, y mezclas de los mismos.
4. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que la poliamida se
20 selecciona del grupo que consiste en nailon-6, nailon 6-6, un copolímero de nailon-6 y nailon 6-6, y mezclas de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que el copolímero de
25 anhídrido maleico-etileno tiene una concentración de 0.01% a 0.5%, 0.5% a 1.0%, 1.0% a 1.5%, o 1.5% a 3.0% p/p.
6. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2 en el que la temperatura de
procesamiento es de 230°C a 300°C.
7. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que la mezcla de poliamida
30 comprende además una fibra de vidrio.
8. El método o poliamida combinada de la reivindicación 7, en el que la fibra de vidrio tiene una concentración de 0.1% a 30%.
9. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que la mezcla de poliamida
35 comprende además uno o más agentes estabilizantes.
10. El método o la poliamida combinada de la reivindicación 9, en el que cada uno de los uno o más agentes
40 estabilizantes se selecciona independientemente de un grupo que consiste en yoduro de potasio, yoduro cuproso, un fosfito y un antioxidante fenólico.
11. El método o poliamida combinada de la reivindicación 10, en el que cada uno de los uno o más agentes
estabilizantes tiene independientemente una concentración de 0.01 a 1.0% p/p.
12. El método de la reivindicación 1 o la poliamida combinada de la reivindicación 2, en el que el copolímero de
45 anhídrido maleico de etileno tiene un peso molecular promedio en peso de 60,000 a 400,000.
13. La poliamida combinada de una cualquiera de las reivindicaciones 2-12, en la que la poliamida es un nailon
50 reciclado.
14. El método de la reivindicación 1 que consiste en:
formar una mezcla de reacción de poliamida poniendo en contacto una poliamida con un copolímero de etileno-
anhídrido maleico 1:1 (relación molar) y opcionalmente uno o más agentes estabilizantes, en el que el copolímero
55 de etileno-anhídrido maleico 1:1 (proporción molar) tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 10,000 a 1,000,000; y combinar la mezcla de reacción de poliamida a una temperatura de procesamiento y
opcionalmente poner en contacto la mezcla de reacción de poliamida con una fibra de vidrio.

FIG. 1

