



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 271 215**

(51) Int. Cl.:

C08L 35/06 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08G 81/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 35/06 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 35/06 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02702963 .6**

(86) Fecha de presentación : **04.03.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1373406**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

(54) Título: **Agente de ramificación de cadenas y composición poliamídica que contiene el mismo.**

(30) Prioridad: **06.03.2001 NL 1017503**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(73) Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

(72) Inventor/es: **Crevecœur, Jeroen, Joost;**
Tijssen, Johannes y
Veenstra, Jannes

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Agente de ramificación de cadenas y composición poliamídica que contiene el mismo.

5 La invención se refiere a un agente de ramificación de cadenas que contiene grupos anhídrido. La invención se refiere también a un proceso para preparar una composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano así como a una composición poliamídica que puede obtenerse por el proceso y el uso del mismo para la fabricación de un artículo moldeado.

10 Un agente de ramificación de cadenas de este tipo se conoce por el documento EP-A-0495363. Como agente de ramificación de cadenas, dicha publicación describe un copolímero que contiene grupos anhídrido, preferiblemente un copolímero de anhídrido maleico y estireno (SMA), utilizándose dicho agente de ramificación de cadenas para la preparación de una composición poliamídica con viscosidad en fusión incrementada que exhibe comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano. Una composición poliamídica de este tipo se prepara por mezcla en fusión de una
15 poliamida de baja viscosidad con el agente de ramificación de cadenas.

El comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano se entiende en esta memoria con el significado de un comportamiento reológico que implica un aumento en la viscosidad en fusión de una composición de polímero fundida con tasa de cizallamiento decreciente. A este fenómeno se hace referencia también como viscosidad estructural. Los
20 grupos anhídrido se entienden en esta memoria con el significado de grupos anhídrido o grupos a partir de los cuales se pueden formar grupos anhídrido en las condiciones de procesamiento, por ejemplo un grupo ácido dicarboxílico.

Un inconveniente del agente de ramificación de cadenas conocido por el documento EP-A-0495363 es que la
25 mezcla en fusión del agente de ramificación de cadenas y la poliamida implica un alto riesgo de la formación de partículas de gel. Otro inconveniente del agente de ramificación de cadenas conocido es que la composición poliamídica resultante exhibe valores de viscosidad que son escasamente reproducibles, produciéndose diferencias de viscosidad no sólo entre lotes diferentes sino también entre gránulos diferentes de un mismo lote. Estas diferencias interfieren notablemente con el procesamiento estable de la composición poliamídica por medio de una técnica de moldeo por extrusión o inyección para formar artículos moldeados.
30

El objeto de la invención es por consiguiente proporcionar un agente de ramificación de cadenas que contiene grupos anhídrido que puede utilizarse para la preparación de una composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano y que no exhibe dichos inconvenientes o los exhibe en un grado sustancialmente reducido.

35 Sorprendentemente, este objetivo se alcanza de acuerdo con la invención con un agente de ramificación de cadenas que está constituido por

- 40 (a) 5-75% en peso de un copolímero de al menos un ácido dicarboxílico insaturado o un derivado del mismo y un monómero vinil-aromático;
- (b) 5-75% en peso de un copolímero de acrilonitrilo y un monómero vinil-aromático;
- 45 (c) 0-80% en peso de una *poliolefina termoplástica seleccionada del grupo constituido por polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, plastómeros, copolímero etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno con un (met)acrilato de alquilo, homopolímero de propileno y copolímeros de polipropileno*; y
- (d) 0-10% en peso de aditivos habituales;

50 y en el cual (a) y (b) son miscibles, la relación (a)/(b) es de 1/3 a 3/1, y el total de (a)+(b)+(c)+(d) es 100%.

El uso del agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención proporciona una reproducibilidad mucho mejor cuando se prepara una composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano y permite un control mucho más exacto de la viscosidad, al tiempo que, adicionalmente, apenas se causa problema alguno por
55 formación de partículas de gel. Otra ventaja es que pueden añadirse cantidades mayores del agente de ramificación de cadenas, de tal modo que se producen menos problemas de dosificación en la producción de una composición poliamídica.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados adecuados o derivados de los mismos que pueden utilizarse para
60 como monómero para el componente (a) son ácido maleico o ácido itacónico, o derivados de los mismos, por ejemplo anhídrido maleico (MA), N-fenil-maleimida o anhídrido itacónico. Los derivados de ácidos dicarboxílicos se entienden en esta memoria particularmente como derivados anhídrido o derivados imida. Ejemplos de monómeros vinil-aromáticos adecuados son estireno, α -metilestireno, o un estireno en el cual el anillo aromático contiene un sustituyente halógeno o alquilo. Al menos se entiende en esta memoria con el significado de que el copolímero (a) puede
65 contener también una cantidad menor de uno o más monómeros distintos. Preferiblemente, sin embargo, (a) es un copolímero de anhídrido maleico y estireno (SMA). El contenido de MA de (a) está comprendido generalmente entre 5 y 40% en peso, preferiblemente entre 10 y 35, y más preferiblemente entre 20 y 30% en peso. La ventaja de un contenido elevado de MA es que puede alcanzarse un grado mayor de ramificación por reacción con un polímero ter-

molplástico que contenga grupos amina, por ejemplo una poliamida. Una ventaja adicional del agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención es que dicho contenido alto de MA puede utilizarse sin que se produzca grado alguno indeseable de reticulación de las cadenas de polímero y formación de partículas insolubles (partículas de gel).

Los monómeros vinil-aromáticos adecuados en el componente (b) son los mismos descritos para (a), siendo preferiblemente (b) un copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN). El contenido de acrilonitrilo (AN) de (b) está comprendido generalmente entre 5 y 40% en peso, preferiblemente entre 10 y 35, y más preferiblemente entre 20 y 30% en peso. La ventaja de un contenido mayor de AN es una polaridad más alta del copolímero, lo cual mejora la compatibilidad con otros polímeros polares tales como una poliamida.

Como regla, un copolímero SMA es miscible con un copolímero SAN si la relación entre el contenido de MA y el contenido de AN de los copolímeros respectivos está comprendida aproximadamente entre 1,6 y 0,6. Preferiblemente, el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención contiene por consiguiente copolímeros SMA y SAN con una relación entre el contenido de MA y el contenido AN comprendida entre 1,6 y 0,6, más preferiblemente entre 1,2 y 0,8.

La relación entre las cantidades de los componentes (a) y (b) en el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención varía entre 3:1 y 1:3. Preferiblemente, la relación (a)/(b) está comprendida entre 2/1 y 1/2. Esto tiene la ventaja de que se obtiene una mejor dispersión del agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención en la poliamida.

El agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención contiene 10-80% en peso de un polímero termoplástico como adyuvante de procesamiento. Esto tiene como ventajas un proceso de mezcla mucho más simple para la preparación de un agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención y, adicionalmente, que la dosificación del agente de ramificación de cadenas se mejora notablemente y puede controlarse de modo mucho más exacto. Este adyuvante de procesamiento inerte sirve también como material vehículo para la preparación de un agente de ramificación de cadenas en forma de un concentrado de SMA y SAN. Inerte debe entenderse con el significado de que el adyuvante de procesamiento o el material vehículo no reacciona con los otros componentes (a) y (b) y con un polímero termoplástico que contenga grupos amina al cual se añade posteriormente el agente de ramificación de cadenas, y no interfiere en una proporción indeseable con la reacción entre los grupos anhídrido y los grupos amina. El adyuvante de procesamiento inerte es una *poliolefina termoplástica seleccionada del grupo constituido por polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), plastómeros, copolímero etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno con un (met)acrilato de alquilo, homopolímero de propileno y copolímeros de polipropileno*. El agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención contiene preferiblemente un LDPE como adyuvante de procesamiento inerte teniendo en cuenta su procesabilidad satisfactoria. En una realización especial, el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención contiene entre 40 y 80% en peso de un adyuvante de procesamiento inerte.

Como aditivos (d) el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención puede contener los estabilizadores, antioxidantes y análogos habituales. El agente de ramificación de cadenas puede contener también compuestos que promueven la reacción deseada entre los grupos anhídrido del agente de ramificación de cadenas y los grupos amina de un polímero termoplástico.

En el proceso para preparación del agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención, los componentes (a), (b), (c) y (d) se mezclan en fusión y se transforman luego en un granulado. Este granulado es preferiblemente granular, con dimensiones comparables a las de los granulados de material plástico conocidos por un experto en la técnica, pero puede encontrarse también en forma de polvo. Las ventajas de un granulado granular son las buenas propiedades de dosificación y la mezcla satisfactoria con otros componentes granulares, tales como granulados de materias plásticas.

La invención se refiere también al uso de un agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención como aditivo para aumentar la viscosidad de un polímero termoplástico que contiene grupos amina. Preferiblemente, este polímero termoplástico que contiene grupos amina es una poliamida.

La invención se refiere también a un proceso para preparar una composición poliamídica que tiene un comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano en el cual una poliamida que tiene una viscosidad inferior y un comportamiento de flujo en fusión sustancialmente newtoniano se mezcla en fusión con un agente de ramificación de cadenas que contiene grupos anhídrido de acuerdo con la invención y opcionalmente otros aditivos.

Poliamidas adecuadas son generalmente todas las poliamidas termoplásticas, pero preferiblemente poliamidas semi-cristalinas teniendo en cuenta sus propiedades favorables de procesamiento y mecánicas. Ejemplos incluyen poliamida 6 (PA 6), PA 66, PA 46, PA 69, PA 610, PA 11, PA 12, PA MXD6 y copolímeros y mezclas de tales poliamidas. Preferiblemente, la poliamida es una PA 6, PA 66, PA 46 o una copoliamida de las mismas.

Preferiblemente, la poliamida utilizada en el proceso de acuerdo con la invención, en particular PA 6, tiene una viscosidad relativa en solución (RSV) de 2,0 a 3,5 (medida en una solución al 1% en peso en ácido fórmico de 90% a 25°C). Más preferiblemente, la poliamida tiene una RSV de 2,2 a 2,8, y muy preferiblemente de 2,3 a 2,6.

ES 2 271 215 T3

Las poliamidas adecuadas tienen generalmente 0,1 a 1 grupo amina como grupos finales por molécula de cadena lineal, siendo el contenido de grupos amina preferiblemente al menos 20 meq/kg, más preferiblemente 30 meq/kg y muy preferiblemente 40 meq/kg. La ventaja de un mayor contenido de grupos amina es un aumento más acusado de viscosidad y un comportamiento de flujo en fusión no newtoniano más pronunciado como resultado de la reacción con los grupos anhídrido en el agente de ramificación de cadenas.

Preferiblemente, en el proceso de acuerdo con la invención se añade una cantidad del agente de ramificación de cadenas tal que el contenido de componente (a) en la composición poliamídica es 0,01-6% en peso con relación a la poliamida, más preferiblemente 0,05-3, y muy preferiblemente 0,1-1,5% en peso, haciendo relación los contenidos mayores a una SMA con un contenido bajo de grupos anhídrido, y viceversa. Una cantidad mayor de agente de ramificación de cadenas y/o un contenido mayor de grupos anhídrido en el agente de ramificación de cadenas da generalmente como resultado un mayor aumento en la viscosidad y un comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano más acusado de la composición poliamídica.

La composición poliamídica producida utilizando el proceso de acuerdo con la invención puede contener también 0-60% en peso de otros aditivos. Preferiblemente, estos aditivos se seleccionan de tal modo que los mismos no interfieran significativamente con la reacción deseada entre los grupos amina y los grupos anhídrido. Ejemplos de aditivos son estabilizadores, antioxidantes, colorantes, agentes de desmoldeo y lubricantes y análogos, ignífugantes, modificadores de impacto, cargas y agentes reforzantes. Preferiblemente, la composición poliamídica contiene al menos una combinación de una sal de cobre y un haluro alcalino, tal como Cu/KI, como estabilizador. Ejemplos de modificadores de impacto adecuados son polímeros semejantes a caucho que no sólo contienen monómeros apolares tales como olefinas, sino también monómeros polares o reactivos tales como, entre otros, acrilatos, o monómeros que contienen epóxido, ácido o anhídrido. Ejemplos incluyen un copolímero de etileno con ácido (met)acrílico o un copolímero etileno/propileno funcionalizado con grupos anhídrido. La ventaja de tales aditivos es que los mismos no sólo mejoran la resistencia al impacto de la composición poliamídica, sino que contribuyen también a un aumento de viscosidad. Cargas y agentes reforzantes adecuados son cargas minerales tales como arcilla, mica, talco, esferas de vidrio y agentes reforzantes fibrosos tales como fibras de vidrio. Como agente reforzante, la composición poliamídica contiene preferiblemente 5-50% en peso de fibras de vidrio, con relación a la composición total, más preferiblemente 10-45, y muy preferiblemente 15-40% en peso de fibras de vidrio. Las fibras de vidrio adecuadas tienen generalmente un diámetro de 5-20 micrómetros, preferiblemente 8-15 micrómetros, y están provistas de un recubrimiento adecuado para uso en poliamidas. La ventaja de una composición poliamídica con fibras de vidrio es su solidez y rigidez incrementadas, particularmente también a temperaturas más altas, lo cual permite el uso a temperaturas hasta próximas al punto de fusión de la poliamida en la composición poliamídica. Esto es especialmente importante para uso en el sector de automoción, y en particular en o cerca del compartimiento del motor.

En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, la poliamida, el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención y otros aditivos (componentes) se mezclan en fusión utilizando un extrusor, preferiblemente un extrusor de tornillos gemelos, siendo posible que los componentes se suministren a la vez a la garganta del extrusor y a la masa fundida. La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso depende del punto de fusión de la poliamida utilizada, y generalmente está comprendida entre 200 y 350°C. Preferiblemente, se elige una tasa de producción tal que el tiempo de residencia en el extrusor, combinado con la temperatura, es suficiente para que la reacción entre los grupos anhídrido del agente de ramificación de cadenas y los grupos amina de la poliamida tenga lugar de modo virtualmente completo. La ventaja de una reacción completa es que la composición poliamídica no sufrirá ningún cambio acusado de viscosidad cuando la misma se procesa posteriormente en fusión utilizando una técnica de moldeo. Sorprendentemente, se ha encontrado que esta reacción transcurre virtualmente hasta hacerse completa con el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención, mientras que cuando se hace uso de un SMA puro como agente de ramificación de cadenas, la reacción no procede hasta llegar a completarse en el mismo tiempo disponible, al tiempo que, además, no se forman o apenas se forman partículas de gel con el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención.

Después de la mezcla en fusión y granulación seguida por secado, la composición poliamídica es adecuada para uso ulterior. Si se desea, la viscosidad puede incrementarse ulteriormente por medio de una reacción de post-condensación en fase sólida. Esto implica exposición de la composición poliamídica a presión reducida durante, por ejemplo, 1-50 horas a una temperatura de hasta, como máximo, aproximadamente 10°C por debajo del punto de fusión de la poliamida en la composición poliamídica, hasta que se alcanza el nivel de viscosidad deseado. Una post-condensación de este tipo se aplica en particular para la preparación de una composición poliamídica que debe procesarse por medio de una técnica de moldeo por extrusión-soplado, produciendo esto una resistencia todavía mejor de la masa fundida.

En otra realización del proceso de acuerdo con la invención, los componentes de una composición poliamídica se mezclan primeramente en estado sólido y la mezcla de la masa fundida tiene lugar durante un paso de moldeo, por ejemplo durante una técnica de moldeo por extrusión o inyección. La ventaja comparada con un proceso en el cual se prepara primeramente una composición poliamídica, que se conforma luego, es que se suprime un paso de procesamiento. Este proceso es posible debido a que el agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención se dispersa más fácilmente y mejor en una poliamida y que la reacción de ramificación de cadenas tiene lugar de una manera más controlada que cuando se utiliza un agente de ramificación de cadenas de la técnica anterior.

En una realización especial, una composición poli-amídica tal como la obtenida en forma granular utilizando el proceso de acuerdo con la invención se mezcla luego con gránulos de una composición poliamídica convencional

que tiene una menor viscosidad y opcionalmente una composición diferente, y se procesa como tal en forma de una mezcla granular en un paso de conformación. Esto tiene la ventaja de que pueden obtenerse diversas composiciones cuyas propiedades reológicas son adecuadas para las demandas de una aplicación particular de una manera flexible y económica.

5

La invención se refiere también a una composición poliamídica que puede obtenerse con el proceso de acuerdo con la invención.

Composiciones que contienen PA 6, SAN y SMA se conocen también, inter alia, por la publicación en J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 30(11), 1273-84 (1992), pero éstas son mezclas de, por ejemplo, 75% en peso de PA 6 con SAN, a las cuales se añade una cantidad menor de SMA como compatibilizador, por ejemplo aproximadamente 2,5% en peso. En este caso, son importantes los efectos sobre la morfología de la mezcla, no el comportamiento reológico.

La invención se refiere también por consiguiente a una composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano que contiene una poliamida, una cantidad tal de agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención que el contenido de componente (a) es 0,01-6, preferiblemente 0,05-3, y muy preferiblemente 0,1-1,5% en peso (con relación a la poliamida) y 0-60% en peso de otros aditivos, de los cuales preferiblemente 10-45% en peso son fibras de vidrio.

La invención se refiere también al uso de una composición poliamídica de acuerdo con la invención para fabricación de una pieza o un artículo moldeado por medio de una técnica de moldeo por inyección o extrusión. La mayor viscosidad y el comportamiento reológico no-newtoniano de la composición poliamídica de acuerdo con la invención es ventajosa en particular cuando la conformación tiene lugar por extrusión, por ejemplo en una varilla, perfil o tubo, y en particular cuando se fabrica un artículo moldeado (hueco) utilizando una técnica de moldeo por extrusión-soplado. El moldeo por extrusión-soplado implica generalmente la fabricación de una preforma tubular, todavía fundida, teniendo que ser la resistencia de la masa fundida de la composición poliamídica tal que la preforma no se alargue o cambie de forma bajo su propio peso. Ejemplos de técnicas de moldeo por extrusión-soplado que se utilizan en la práctica incluyen moldeo por co-extrusión-soplado, moldeo por extrusión-soplado secuencial y moldeo por extrusión-soplado 3D. La composición poliamídica de acuerdo con la invención ofrece también ventajas cuando el procesamiento tiene lugar por medio de una técnica de moldeo por inyección, debido a que la elevada viscosidad a una tasa de cizallamiento baja evita en gran parte la formación de rebabas causadas por el flujo de la composición poliamídica fundida entre las partes del molde.

La invención se refiere también a un proceso para la preparación de un artículo moldeado en el cual al menos dos piezas, obtenidas por ejemplo por medio de una técnica de moldeo por inyección o extrusión, se unen por medio de una técnica de soldadura, estando constituida sustancialmente al menos una de las piezas, al menos en la localización de una superficie a soldar, por una composición poliamídica de acuerdo con la invención.

Una realización especial es un proceso en el cual todas las piezas están constituidas sustancialmente por una composición poliamídica de acuerdo con la invención, de tal modo que se obtiene una resistencia óptima del cordón de soldadura.

Una técnica de soldadura se entiende en esta memoria como una manera de unir entre sí varias piezas en la cual el plástico se calienta hasta por encima de su punto de fusión en la localización de las áreas de contacto que se unen una con otra, después de lo cual las piezas se presionan mutuamente y se enfrían. El calentamiento de las áreas de contacto puede efectuarse de diversas maneras, por ejemplo por unión de las áreas de contacto con una chapa metálica calentada, por calentamiento del plástico utilizando vibraciones ultrasónicas (soldadura por ultrasonidos), o por generación de calor de fricción por rotación de las áreas de contacto unas contra otras (soldadura por rotación) o frotamiento mutuo de las mismas (soldadura por vibración) a velocidad alta. Preferiblemente, se utiliza la soldadura por vibración para unir piezas, dado que esto hace posible producir artículos moldeados complejos. Se ha encontrado que si al menos una pieza está hecha de una composición poliamídica de acuerdo con la invención, ello da como resultado una mejora sustancial de la resistencia del cordón de soldadura.

La invención se refiere también a un artículo moldeado que puede obtenerse por medio de una técnica de moldeo por inyección o extrusión y a un artículo moldeado constituido por dos o más piezas unidas entre sí por medio de una técnica de soldadura, conteniendo dichas piezas moldeadas una composición poliamídica de acuerdo con la invención.

En particular, la invención se refiere a un artículo moldeado para uso en la industria de la automoción, tal como un tubo enroscado, un fuelle, un depósito de líquido, un componente del sistema de combustible, un distribuidor de entrada de aire o un conducto de aire.

La invención se ilustrará a continuación sobre la base de los ejemplos y experimentos comparativos correspondientes.

65 Materiales utilizados

SMA un copolímero estireno-anhídrido maleico con un contenido de MA de 28% en peso y un M_w de aprox. 110.000 g/mol (tipo Stapron® SZ28110, DSM, NL);

ES 2 271 215 T3

	SAN	un copolímero estireno-acrilonitrilo con un contenido de AN de 28% en peso, MFI (220°C, 10 kg) 50 g/10 min (DSM, NL);
5	LDPE	un polietileno de baja densidad (tipo Lupolen® 1810H, BASF, DE);
	Caucho EP	modificador de impacto, caucho etileno-propileno modificado con aprox. 0,5% en peso de MA, MFI (230°C, 2,16 kg) = 0,7 g/10 min, densidad 0,87 g/cm ³ (tipo Tafmer®, MP0610, Mitsui, JP);
10	PA 6	una poliamida 6 con RSV = 2,5 (1% en peso en ácido fórmico, 25°C, M _n aprox. 15.000 g/mol, M _w aprox. 29.000 g/mol, contenido de grupos amina 48 meq/kg (tipo Akulon® C225, DSM, NL);
	GF	fibras de vidrio de poliamida estándar, diámetro de fibra 10 mm
15	PA 6 GF30	un tipo de poliamida 6 estándar de moldeo por inyección con 30% en peso de fibras de vidrio, estabilizada térmicamente, de color negro (tipo Akulon® K224-HG6, DSM, NL).

Ejemplo de Referencia I

20 Se preparó una mezcla 50/50 (p/p) de SMA y SAN por alimentación de los dos componentes a un extrusor ZSK57 de tornillos gemelos, con un ajuste de temperatura de 230°C, a una velocidad de 200 rpm. La masa fundida clara de salida pudo procesarse en gránulos sólo con gran dificultad, siendo el cordón formado muy quebradizo.

25 Ejemplo II

En un aparato ZSK57, con un ajuste de temperatura de 230°C y una velocidad de 200 rpm, se preparó una mezcla de SMA/SAN/LDPE, en una relación en peso de 25/25/50. La tasa de producción era 110 kg/hora, con un par de torsión de 85% como valor de control. La mezcla se extruyó fácilmente y se procesó en gránulos con dimensiones
30 regulares.

Ejemplos III y IV

35 De una manera análoga al Ejemplo II, se prepararon mezclas SMA/SAN/LDPE con relaciones en peso de 37,5/37,5/25 y 12,5/12,5/75. La procesabilidad de la muestra con 25% de LDPE era ligeramente menor que la de las otras muestras.

40 Ejemplo Comparativo A y Experimento Comparativo B

Se prepararon las composiciones indicadas en la Tabla 1 por alimentación de PA 6, agente de ramificación de cadenas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia I o SMA, 0,3% en peso de estabilizador de cobre/yoduro y 0,5% en peso de un concentrado de color negro a la garganta de un equipo ZSK57. Se añadió además un modificador de impacto. Este modificador estaba constituido en parte por un caucho EP modificado y en parte por LDPE. La temperatura se ajustó a 270°C, la tasa de producción era aproximadamente 50 kg/hora y la masa fundida se desgasificó por aplicación de una presión negativa. Los cordones extruidos se desmenuzaron en gránulos y se secaron. Subsiguientemente, los materiales se sometieron a post-condensación en fase sólida a una temperatura de los gránulos de 185°C hasta que los materiales alcanzaron una RSV de 5,1 (1% en peso en ácido fórmico, 25°C).
50

El comportamiento reológico de las composiciones se midió por medio de un Espectrómetro Dinámico-Mecánico Rheometrics (DMS) RMS800 en el intervalo de tasa de cizallamiento de 0,1-100 rad/s a una temperatura de 260°C (geometría de placas paralelas, diámetro = 25 mm).
55

Los resultados se resumen en la Tabla 1. De la mayor viscosidad en fusión encontrada puede deducirse que un agente de ramificación de cadenas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia I es más eficaz que el SMA puro. Esto resulta evidente también de la mayor relación de viscosidades a tasas de cizallamiento baja y alta, respectivamente. Se realizó además un ensayo de estirado en fusión (temperatura de masa fundida = 260°C). La fuerza necesaria para estirar el cordón de la masa fundida es una medida de la resistencia de la masa fundida del material. La susceptibilidad de estirado en fusión es sensible a las heterogeneidades en la masa fundida, tales como geles.
60

La mayor fuerza de estirado en fusión es indicativa de la eficacia incrementada de la reacción de ramificación y la mayor susceptibilidad de estirado en fusión indica que el número de partículas de gel es reducido en comparación con el experimento comparativo.
65

ES 2 271 215 T3

TABLA 1

5		Unidad	Ejemplo Comparativo A	Exp. Comp. B
	Composición			
10	PA6	% peso	88,5	88,9
	Ejemplo de Referencia I	% peso	0,72	0
15	SMA	% peso	0	0,36
	Caucho EP	% peso	4,0	4,0
20	LDPE	% peso	6,0	6,0
	<i>Propiedades reológicas</i>			
	RSV		5,1	5,1
25	η (0,1 rad/s)	Pa.s	22.400	17.800
	η (100 rad/s)	Pa.s	1600	1550
30	η (0,1) / η (100)		14,0	11,5
	Susceptibilidad de estirado en fusión		38	24
35	Fuerza de estirado en fusión	cN	8,5	7,9

40 Ejemplos V-VI y Experimentos Comparativos C-D

Las composiciones indicadas en la Tabla 2 se prepararon alimentando PA6, agente de ramificación de cadenas de acuerdo con el Ejemplo II o SMA, 0,25% en peso de estabilizador cobre/yoduro, 0,3% en peso de agente de desmoldeo y 2,0% en peso de concentrado de color negro a la garganta de un extrusor ZSK30 de tornillos gemelos y 30% en peso de fibra de vidrio por una alimentación lateral a la masa fundida. La temperatura se ajustó a 270°C, la tasa de producción era aproximadamente 10 kg/h y la masa fundida se desgasificó por aplicación de una presión reducida. Los cordones extruidos se desmenuzaron en gránulos y se secaron. En el experimento comparativo A se utilizó una PA6 GF30 comercial como material de referencia.

El comportamiento reológico de las composiciones se midió por medio de un Espectrómetro Dinámico-Mecánico (DMS) Rheometrics RMS800 dentro del intervalo de tasa de cizallamiento de 0,1-100 rad/s a una temperatura de 260°C (geometría de placas paralelas, diámetro = 25 mm).

Las composiciones se procesaron en probetas de ensayo en una máquina de moldeo por inyección Engel 80e, con un ajuste de temperatura de 260°C (temperatura de la masa fundida).

Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con ISO 527-1, y la resistencia al impacto se midió de acuerdo con ISO 179/1eU e ISO 179/1eA.

Los resultados se resumen en la Tabla 2. De la mayor viscosidad de la masa fundida encontrada puede deducirse que un agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la invención es más eficaz que SMA puro. Adicionalmente, durante el moldeo por inyección de los Ejemplos V-VI se observó un proceso más estable, con menores variaciones de presión a lo largo del tiempo, que en el experimento comparativo C. No se aprecia que la viscosidad incrementada tenga efecto adverso alguno sobre el comportamiento en el moldeo por inyección como tal, lo que soporta un comportamiento de flujo no-Newtoniano. La mayor viscosidad no da como resultado una mayor tenacidad de la composición poliamídica, a juzgar por la elongación a la rotura y la resistencia al impacto (sin entalladura) algo mayores, así como por la ligera disminución en la resistencia a la tracción.

ES 2 271 215 T3

TABLA 2

	Unidad	Ej. V	Ej. VI	Exp. Comp. C	Exp. Comp. D
<i>Composición</i>					
PA 6	% peso	66,3	65,7		67,0
GF	% peso	30,0	30,0	PA6 GF30	30
Ejemplo II	% peso	1,2	1,8	0	0
SMA	% peso	0	0	0	0,45
<i>Propiedades de tracción</i>					
Módulo E	MPa	9830	9690	9680	9440
Resistencia a la tracción	MPa	160	155	169	170
Elongación a la rotura	%	4,1	4,3	3,7	4,0
<i>Resistencia al impacto</i>					
Charpy con entalladura, 23°C	kJ/m ²	16	15	15	14
Charpy sin entalladura, 23°C	kJ/m ²	92	86	82	99
Charpy con entalladura, -30°C	kJ/m ²	9	9	9	9
Charpy sin entalladura, -30°C	kJ/m ²	75	73	68	78
<i>Propiedades reológicas</i>					
RSV		3,35	3,88	2,4	
η (0,1 rad/s)	Pa.s	7450	15150	940	8900
η (100 rad/s)	Pa.s	2230	2610	850	2150
η (0,1)/ η (100)		3,3	5,8	1,1	4,1

Ejemplo 7

Análogamente a los Ejemplos III y IV, se preparó una cantidad mayor de una composición poliamídica con 1,1% en peso del agente de ramificación de cadenas del Ejemplo II utilizando un extrusor ZSK58, ajuste de temperatura a 250°C y tasa de producción aproximadamente 150 kg/hora a una velocidad de 250 rpm. El producto tenía una RSV de 3,43. Por medio de DMS, se midió η (0,1 rad/s) encontrándose un valor de 7415 y η (100 rad/s) = 1990, de tal modo que η (0,1)/ η (100) era 3,4.

La composición poliamídica y el material de referencia PA6 GF30 (Ejemplo Comparativo C) se moldearon por inyección en dos artículos que se unieron subsiguientemente por medio de soldadura con vibración para formar un distribuidor de entrada de aire. En general, el cordón de soldadura resultante es el punto más débil de una pieza de este tipo. Su resistencia se determinó por medio de ensayos de presión de estallido en condiciones diferentes. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. Puede llegarse a la conclusión de que la composición poliamídica de acuerdo con la invención da como resultado una resistencia del cordón de soldadura apreciablemente mayor que el material de referencia, al tiempo que satisface los valores mínimos requeridos para este artículo moldeado.

ES 2 271 215 T3

TABLA 3

	<i>Unidad</i>	<i>Requerimiento</i>	Ejemplo VII	Exp. Comp. C
Presión de es- tallido a 23°C	MPa	≥0,55	0,66	0,40
Presión de es- tallido a -30°C	MPa	≥0,45	0,60	0,34
Presión de es- tallido a 120°C	MPa	≥0,50	0,50	0,42

REIVINDICACIONES

1. Agente de ramificación de cadenas que contiene grupos anhídrido, **caracterizado** porque el agente de ramifi-
cación de cadenas está constituido por
 - (a) 5-75% en peso de un copolímero de al menos un ácido dicarboxílico insaturado o un derivado del mismo y un monómero vinil-aromático;
 - (b) 5-75% en peso de un copolímero de acrilonitrilo y un monómero vinil-aromático;
 - (c) 0-80% en peso de una poliolefina termoplástica seleccionada del grupo constituido por polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, plastómeros, copolímero etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno con un (met)acrilato de alquilo, homopolímero de propileno y copolímeros de polipropileno; y
 - (d) 0-10% en peso de aditivos habituales;y en el cual (a) y (b) son miscibles, la relación (a)/(b) es de 1/3 a 3/1, y el total de (a)+(b)+(c)+(d) es 100%.
2. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual (a) es un copolímero de anhídrido maleico y estireno y (b) es un copolímero de acrilonitrilo y estireno.
3. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contiene 40-80% en peso de (c).
4. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que contiene 10-30% en peso de (a) y 10-30% en peso de (b).
5. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual (a) y (b) contienen 10-35% en peso de anhídrido maleico y acrilonitrilo, respectivamente.
6. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual (a) y (b) contienen 20-30% en peso de anhídrido maleico y acrilonitrilo, respectivamente.
7. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la relación (a)/(b) está comprendida entre 2/1 y 1/2.
8. Agente de ramificación de cadenas de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el adyuvante de procesamiento es un polietileno de baja densidad.
9. Proceso para preparar una composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano, en el cual una poliamida que tiene una menor viscosidad y comportamiento de flujo en fusión sustancialmente newtoniano se mezcla en fusión con un agente de ramificación de cadenas que contiene grupos anhídrido y opcionalmente otros adhesivos, **caracterizado** porque se utiliza un agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la poliamida es una PA6, PA66, PA46 o una copoliamida de las mismas.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en el que la poliamida tiene un contenido de grupos amina de al menos 20 meq/kg.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el cual se utiliza una cantidad tal de agente de ramificación de cadenas que la composición poliamídica tiene un contenido de componente (a) de 0,01-6% en peso (con relación a la poliamida).
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el cual se hace uso de al menos 15-40% de fibra de vidrio como aditivo.
14. Composición poliamídica que puede obtenerse con un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-13.
15. Composición poliamídica con comportamiento de flujo en fusión no-newtoniano constituida por una poliamida, una cantidad tal de agente de ramificación de cadenas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que el contenido de componente (a) es 0,01-6% en peso (con relación a la poliamida), y 0-60% en peso de otros aditivos.
16. Uso de una composición poliamídica de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15 para la fabricación de una pieza o artículo moldeado por medio de una técnica de moldeo por inyección o extrusión.

ES 2 271 215 T3

17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la técnica de extrusión es una técnica de moldeo por extrusión-soplado.

5 18. Proceso para la preparación de un artículo moldeado en el cual se unen una con otra al menos dos piezas por medio de una técnica de soldadura, **caracterizado** porque al menos una de las piezas está constituida sustancialmente, al menos en la localización de una superficie a soldar, por una composición poliamídica de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15.

10 19. Proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual todas las piezas están constituidas sustancialmente por una composición poliamídica de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15.

20. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18-19, en el cual se utiliza soldadura por vibración como la técnica de soldadura.

15 21. Artículos moldeados que pueden obtenerse con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-20.

20 22. Artículos moldeados de acuerdo con la reivindicación 21 para uso en la industria de automoción, tales como un tubo enroscado, un fuelle, un depósito de líquido, un componente del sistema de combustible, un distribuidor de entrada de aire o un conducto de aire.

25

30

35

40

45

50

55

60

65