



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 018**

51 Int. Cl.:  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08L 77/02** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 101/00** (2006.01)  
**C08F 283/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **97928305 .8**  
86 Fecha de presentación : **05.06.1997**  
87 Número de publicación de la solicitud: **0842225**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.1998**

54 Título: **Termoplásticos con flexibilidad y transparencia mejoradas.**

30 Prioridad: **05.06.1996 FR 96 06921**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73 Titular/es: **Arkema France**  
**4-8, cours Michelet**  
**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es: **Montanari, Thibaut;**  
**Guibouin, Chrystelle;**  
**Hert, Marius;**  
**Perret, Patrice y**  
**Thomasset, Jacques**

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

ES 2 283 018 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

Termoplásticos con flexibilidad y transparencia mejoradas.

5 La invención concierne a composiciones de resinas termoplásticas multifásicas y más particularmente a composiciones que se presentan en la forma de una matriz en la cual están dispersados nódulos.

Numerosos termoplásticos deben modificarse por incorporación de cauchos o de otros polímeros por ejemplo para modificar el módulo de flexión de los mismos o mejorar la resistencia al choque.

10 La Solicitante ha descubierto que si se añadía en una matriz (M) que contiene nódulos (S) un tercer polímero (K) que responde a ciertos criterios, se obtenía entonces una composición que tiene un nuevo reparto de los tamaños de los nódulos y en la mayoría de los casos una disminución de su tamaño.

15 Esto presenta numerosas ventajas; por ejemplo, cuando el polímero de la matriz es transparente o incluso translúcido, la reducción del tamaño de los nódulos aumenta la transparencia o la hace más translúcida para tasa de fase dispersada constante. Las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción o la resistencia al choque se mejoran también.

20 El documento US 5 070 145 describe composiciones constituidas por 80 partes de poliamida-6 (PA-6) o poliamida-6,6 (PA-6,6) en las cuales se han dispersado 20 partes de una mezcla (i) de un copolímero de etileno y de un acrilato de etilo o de butilo y (ii) de un copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico. Estas composiciones presentan una resistencia al choque satisfactoria.

25 El documento EP 284 379 describe composiciones multifásicas de poliamida y de copolímero de etileno que se presentan en la forma de una matriz de poliamida en la cual están dispersados nódulos (1) de un copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico, estando dispersados en estos nódulos (1) nódulos de poliamidas. Se comienza por preparar estos nódulos (1) dispersando poliamida en el copolímero de etileno después de lo cual se reticularan, y a continuación se dispersan estos nódulos en poliamida. Estas composiciones se presentan también como  
30 teniendo una resistencia al choque satisfactoria.

La patente FR 2 719 849 describe composiciones termoplásticas consistentes en una matriz de un polímero termoplástico en la cual están dispersados nódulos de un segundo polímero termoplástico parcial o totalmente encapsulado por un copolímero de etileno. Estas composiciones se preparan efectuando primeramente la encapsulación del segundo polímero, a continuación de lo cual se añade el otro polímero que forma la matriz en condiciones tales que no se destruyen las cápsulas. Esta preparación se efectúa en dos etapas completamente separadas o una a continuación de la otra en la misma extrusora. Dichas composiciones presentan a la vez una flexibilidad satisfactoria y una buena resistencia al choque. Los ejemplos muestran matrices de PA-6, PA-12 y PBT (politereftalato de butileno) en las cuales están dispersados nódulos de PA-6,6 encapsulada por un copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de metacrilato de glicidilo. Un ejemplo comparativo muestra que en una matriz de PA-6 los nódulos de PA-6,6 encapsulados por el copolímero de etileno son de mayor tamaño que los nódulos formados solamente por el copolímero de etileno.

La presente invención es por tanto una composición termoplástica basada en polímeros (M), (K) y (S) tales que:

45 (M) y (S) son compatibles, (K) y (S) son compatibles, y (K) no debe ser demasiado compatible con (M) para que los mismos se desmezclen y que la parte esencial de (K) se encuentre en la cápsula (S), comprendiendo dicha composición al menos un polímero (M) que forma matriz en la cual están dispersados nódulos de (K), nódulos de (K) encapsulados totalmente o en parte en al menos un polímero (S) y nódulos de (S) y tal que los nódulos de (K) encapsulados totalmente o en parte en (S) son más pequeños que los nódulos de (S).

50 El polímero (M) puede ser una mezcla de varios polímeros miscibles y que forman una fase homogénea. Sucede lo mismo para el polímero (K) y el polímero (S). Las composiciones de la invención pueden comprender también varios tipos de nódulos encapsulados, por ejemplo nódulos de (K1) encapsulados en (S) y nódulos de (K2) encapsulados en (S) o incluso nódulos de (K1) encapsulados en (S1) y nódulos de (K2) encapsulados en (S2).

55 Las composiciones de la invención son particularmente útiles para los polímeros (M) transparentes que se pueden utilizar por ejemplo para fabricar embalajes, tubos cuyo contenido debe verse, depósitos cuyo nivel debe verse o películas de protección.

60 Para modificar las propiedades de choque o el módulo de flexión de un polímero (M) es necesario añadir al mismo un plastificante y/o un polímero (S). El inconveniente del plastificante es que más allá de cierta cantidad el mismo exuda y por consiguiente las propiedades no se conservan. Si se aumenta demasiado la cantidad de (S) pueden presentarse problemas de compatibilidad y puede verse afectada también otra propiedad. Por ejemplo, si se aumento la cantidad de (S) en (M) se obtiene ciertamente una disminución del módulo de flexión pero al mismo tiempo una degradación  
65 de la resistencia a la tracción que puede expresarse también por una disminución de la resistencia al estallido de un tubo extruido.

## ES 2 283 018 T3

Para un polímero (M) transparente, el aumento de la cantidad del polímero (S) por ejemplo para disminuir el módulo de flexión puede provocar también, dependiendo de la naturaleza de (S), una disminución de la transparencia.

5 La Solicitante ha descubierto por tanto que por adición de un polímero (K) a una mezcla (S) en (M) se obtenían nódulos de (K), nódulos de (K) encapsulados totalmente o en parte en (S) y nódulos de (S) que se denomina la fase dispersada en (M).

10 La parte esencial (en peso) de esta fase dispersada está constituida por nódulos de (K) encapsulados total o parcialmente en (S). Esto es tanto más cierto cuando se comparan matrices (M) que contienen una cantidad esencialmente igual de fase dispersada, es decir que se ha reemplazado una parte de (S) dispersada en (M) por (K).

15 Aun cuando en las mezclas (M) + (S) + (K) persisten nódulos de (S), su número no es suficiente para impedir la transparencia, y al ser la parte esencial de los nódulos nódulos de (K) encapsulados total o parcialmente en (S) y por consiguiente de tamaño más pequeño que los nódulos de (S) en (M), la transparencia de (M) + (S) + (K) es mejor que la transparencia de (M) + (S), al menos para proporción de (M) constante.

20 La presente invención concierne también a composiciones termoplásticas transparentes que comprenden al menos un polímero (M) formador de matriz en la cual están dispersados al menos un polímero (S) y al menos un polímero (K) y tales que su transparencia es mejor que la de las composiciones que comprenden solamente (M) y (S), siendo la proporción de (M) esencialmente la misma.

25 Tratándose efectivamente de comparar polímeros (M) que contienen esencialmente la misma cantidad de fase dispersada, se comparan por tanto matrices (M) que contienen, sea (S), sea (S) + (K), siendo las cantidades de (S) y (S) + (K) esencialmente las mismas.

La transparencia puede medirse por la transmisión de una película de 2 mm de espesor de las radiaciones de 560 nm y por la opacidad.

30 Así, se ha descubierto por ejemplo que en una matriz de poliamida 11 (PA-11) los nódulos de un copolímero etileno/acrilato de alquilo/anhídrido maleico tienen un tamaño de  $0,2 \mu\text{m}$ , mientras que en la misma matriz los nódulos de poliamida 12 (PA-12) encapsulados en el mismo copolímero etileno/acrilato de alquilo/anhídrido maleico tienen un tamaño de  $0,07 \mu\text{m}$  (se trata del tamaño del nódulo Dv (diámetro en volumen) con la cápsula, es decir aproximadamente el diámetro exterior de la cápsula).

35 La presente invención concierne también a una composición termoplástica que comprende al menos un polímero (M) formador de matriz en la cual están dispersados al menos un polímero (S) y al menos un polímero (K) y tal que su módulo de flexión es inferior al módulo de flexión esperado, calculándose este módulo esperado a partir del módulo de una composición que comprende solamente una matriz (M) y la misma cantidad de (S) dispersada y calculándose el módulo por adición de los nódulos de (M) y (K) prorrateados según su proporción en peso.

40 Por ejemplo (Ej. 25) PA 12 + 15% (S) el módulo es 880. El módulo esperado de PA 12 + 15% (S) + 15% PA 11 es 860 (la PA 11 tiene un módulo de 1000 para 1100 en el caso de PA 12) mientras que el módulo medido es 740.

45 Las composiciones de la invención presentan numerosas ventajas.

- Son más estables, siendo la morfología de la parte esencial de la fase dispersada más fina, es decir que se tiene una sobrecompatibilidad (M) y (S).

50 - Son esencialmente tan flexibles como las composiciones de (M) que comprenden nódulos que contienen solamente (S), dado que se puede apantallar el polímero (K) con un espesor suficiente de cápsula (S). Se volverá sobre este punto en la continuación del texto.

- Las morfologías más finas favorecen también la resistencia de las líneas de resoldadura.

55 - Son muy fáciles de fabricar, procediéndose por simple mezcla de (M), (K) y (S), por ejemplo en una extrusora corta o poco amasadora (extrusora estándar o baja de gama) o incluso directamente en una prensa de inyección, mientras que en la técnica anterior es necesario operar en dos etapas.

60 - Presentan una buena flexibilidad sin pérdida de las propiedades mecánicas; así, composiciones constituidas por (M), (S) y (K) que tienen el mismo módulo de flexión que composiciones constituidas por (M) y (S) tienen una mejor tensión a la tracción. Esta mejor tensión puede traducirse también por la presión de estallido más elevada de un tubo fabricado por extrusión de las composiciones de la invención.

- Tienen una resistencia al choque satisfactoria.

65 - (M) precisa únicamente una mayoría relativa para imponerse como matriz y evitar la inversión de fase. Por tanto, podrían tenerse por ejemplo 35 partes de (M), 32,5 partes de (S) y 32,5 partes de (K).

## ES 2 283 018 T3

- Además, estas composiciones son particularmente estables, pudiendo prepararse y venderse en forma de granulados y utilizarse en máquinas convencionales, pudiendo también reciclarse, por ejemplo si existen descensos de fabricación debidos a interrupciones.

5 La invención concierne a la reducción del tamaño de la parte esencial de los nódulos de (S) cualquiera que sea su tamaño inicial cuando se añade (K).

10 Los polímeros (M) y (K) pueden seleccionarse entre los termoplásticos. (M) y (S) se seleccionan compatibles. Al estar dispersado (S) en la matriz de (M) en forma de nódulos, (M) y (S) se consideran tanto más compatibles cuanto más pequeños son los nódulos de (S).

15 Sin embargo, se estima que si los nódulos de (S) son superiores a  $10\ \mu\text{m}$  es poco compatible, si los nódulos tienen un tamaño comprendido entre  $0,5$  y  $10\ \mu\text{m}$  y con preferencia entre  $0,5$  y  $2\ \mu\text{m}$  es compatible y por debajo de  $0,5\ \mu\text{m}$  es muy compatible.

20 (K) debe ser compatible con (S); por tanto, (K) se selecciona preparando dispersiones de (K) en (S) y se mide el tamaño de los nódulos. Se trata del criterio general de elección, entre los diferentes (K) que responden a este criterio se efectúa otra elección en función de las propiedades buscadas para las composiciones de la invención. Esta otra elección puede ser función del módulo, de las propiedades químicas, de la viscosidad, de la temperatura de fusión y de la reactividad.

Como anteriormente, si los nódulos de (K) en (S) son mayores de  $10\ \mu\text{m}$  es poco compatible, si los nódulos son entre  $0,5$  y  $10\ \mu\text{m}$  y con preferencia entre  $0,5$  y  $2\ \mu\text{m}$  es compatible y por debajo de  $0,5\ \mu\text{m}$  muy compatible.

25 Se dice que la compatibilidad de (K) con (S) es la misma que la compatibilidad de (S) con (M) cuando los nódulos de (S) en (M) tienen el mismo tamaño que los nódulos de (K) en (S). No es necesario que la compatibilidad de (K) con (S) sea superior a la compatibilidad de (S) con (M). Ventajosamente, el tamaño de los nódulos de (K) en (S) no debe ser superior a dos veces el tamaño de los nódulos de (S) en (M), y con preferencia aquél es sensiblemente igual o inferior. Este valor de dos veces, lo mismo que la expresión "sensiblemente igual" debe adaptarse al tamaño de los  
30 nódulos; en efecto, la precisión de la medida es mayor para los nódulos superiores a  $1$  ó  $5\ \mu\text{m}$  que para los nódulos más pequeños.

No se saldría del marco de la invención realizando el ensayo de compatibilidad de (K) con (S) por medida de los nódulos de (S) en (K) procediendo a continuación como se ha descrito arriba.

35 (K) no debe ser tampoco demasiado compatible con (M) para que los mismos se desmezclen y que la parte esencial de (K) se introduzca en la cápsula (S). Si (K) es rigurosamente idéntico a (M) entonces se tienen nódulos de (S) en (M). Pero (K) y (M) pueden ser por ejemplos dos poliamidas diferentes o dos poliamidas derivadas de los mismos monómeros y de propiedades físicas diferentes. Por tanto, las medidas de compatibilidad de (M) con (S) y de (K) con  
40 (S) se efectúan como se ha indicado anteriormente y se verifica si la parte esencial de (K) se encapsula en (S) cuando se realiza la mezcla de (M), (K) y (S).

Ventajosamente, (M) y (K) se seleccionan de la misma familia de polímeros, por ejemplo las poliamidas, los poliésteres saturados y otros, como se describe más adelante. Es decir, que (M) y (K) son dos poliamidas, dos poliésteres,  
45 etc...

Es necesario también comprobar la reducción del tamaño de los nódulos.

50 La mezcla de (M), (K) y (S) se realiza ventajosamente a partir de (M), (K) y (S) que se introducen simultáneamente en un dispositivo de mezcla de (K) en la mezcla de (M) y (S), o de (M) en la mezcla de (K) y (S) o incluso (S) en la mezcla de (K) y (M). Sin embargo, no se saldría del marco de la invención utilizando diferentes etapas u órdenes de adición diferentes con tal que se obtenga la morfología deseada.

55 Además de las condiciones de compatibilidad o de incompatibilidad, el índice de fluidez (MFI) de (M) es ventajosamente superior al de (K).

60 Como ejemplo de polímeros (M) se pueden citar las poliolefinas, las poliamidas, los polímeros fluorados, los poliésteres saturados, el policarbonato, las resinas estirénicas, el PMMA, los poliuretanos termoplásticos (TPU), los copolímeros de bloques poliamida, los copolímeros de bloques poliéster y bloques poli-éter, el PVC, los copolímeros de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) y las policetonas.

Se entiende por poliamida (A) los productos de condensación:

65 - de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico de una o varias lactamas tales como caprolactama, enantolactama y lauril-lactama;

## ES 2 283 018 T3

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

5 - o mezclas de ciertos de estos monómeros, lo que conduce a copoliamidas, por ejemplo la PA-6/12 por condensación de la caprolactama y de la lauril-lactama.

Los polímeros de bloques poliamida y bloques poliéter resultan de la copolicondensación de secuencias poliamídicas de extremos reactivos con secuencias poliéter de extremos reactivos, tales como, entre otras:

10

1) Secuencias de poliamidas que tienen extremos de cadena diamina con secuencias de polioxialquilenos que tienen extremos de cadena dicarboxílicos.

15

2) Secuencias de poliamidas que tienen extremos de cadena dicarboxílicos con secuencias de polioxialquilenos que tienen extremos de cadena diaminas obtenidas por cianoetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquilenos alfa-omega-dihidroxiladas alifáticas denominadas polieterdioles.

20

3) Secuencias de poliamidas que tienen extremos de cadena dicarboxílicos con polieterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, polieteresteramidas.

Las secuencias de poliamidas con extremos de cadena dicarboxílicos provienen, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos de lactamas o de diácidos carboxílicos y diaminas en presencia de un diácido carboxílico limitador de cadena. Ventajosamente, los bloques poliamida son de poliamida-12.

25

El peso molecular numérico de las secuencias de poliamidas está comprendido entre 300 y 15000 y con preferencia entre 600 y 5000. El peso de las secuencias poliéter está comprendido entre 100 y 6000 y con preferencia entre 200 y 3000.

30

Los polímeros de bloques poliamidas y bloques poliéteres pueden comprender también restos repartidos de modo aleatorio. Estos polímeros pueden prepararse por la reacción simultánea del poliéter y de los precursores de los bloques poliamidas.

35

Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un polieterdiol, una lactama (o un alfa-omega-aminoácido) y un diácido limitador de cadena en presencia de una pequeña cantidad de agua. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques poliéteres, bloques poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de modo aleatorio, que están repartidos de manera estadística a lo largo de la cadena del polímero.

40

Estos polímeros de bloques poliamida y bloques poliéter que, tanto si provienen de la copolicondensación de secuencias poliamidas y poliéteres preparadas previamente o de una reacción en una sola etapa presentan, por ejemplo, durezas Shore D que pueden estar comprendidas entre 20 y 75, y ventajosamente entre 30 y 70, y una viscosidad intrínseca entre 0,8 y 2,5 medida en metacresol a 25°C.

45

Tanto si los bloques poliéteres derivan del polietilenglicol, del polioxipropilenglicol o del polioxitetrametilenglicol, los mismos se utilizan o bien como tales y se someten a copolicondensación con bloques poliamidas que tienen extremos carboxílicos, o bien se someten a aminación para transformarse en poliéterdiaminas y se condensan con bloques poliamidas que tienen extremos carboxílicos. Aquéllos pueden mezclarse también con precursores de poliamida y un limitador de cadena para producir los polímeros con bloques poliamidas y bloques poliéteres que tienen restos repartidos de manera estadística.

50

Polímeros de bloques poliamidas y poliéteres se describen en las patentes US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 y US 4 332 920.

55

El poliéter puede ser por ejemplo un polietilenglicol (PEG), un polipropilenglicol (PPG) o un politetrametilenglicol (PTMG). Este último se denomina también politetrahidrofurano (PTHF).

60

Cuando los bloques poliéter se introducen en la cadena del polímero con bloques poliamidas y bloques poliéteres en forma de dioles o de diaminas, se denominan por simplificación bloques PEG o bloques PPG o incluso bloques PTMG.

No se saldría del marco de la invención si los bloques poliéter contuvieran restos diferentes tales como restos derivados del etilenglicol, del propilenglicol o incluso del tetrametilenglicol.

65

Ventajosamente, el polímero con bloques poliamidas y bloques poliéteres es tal que la poliamida es el constituyente mayoritario en peso, es decir que la cantidad de poliamida que se encuentra en forma de bloques y la que está repartida eventualmente de manera estadística en la cadena representa 50% en peso o más del polímero con bloques poliamida y bloques poliéter. Ventajosamente, la cantidad de poliamida y la cantidad de poliéter se encuentran en la relación (poliamida/poliéter) 50:50 a 80:20.

## ES 2 283 018 T3

Con preferencia, los bloques poliamida y los bloques poliéter de un mismo polímero (B) tienen respectivamente masas Mn 1000/1000, 1300/650, 2000/1000, 2600/650 y 4000/1000.

Se entiende por poliolefina un polímero que comprende restos olefínicos tales como por ejemplo restos etileno, propileno, buteno-1, o cualquier otra alfa-olefina. Como ejemplo, se pueden citar:

- los polietilenos tales como los LDPE, HDPE, LLDPE, o VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/propileno, o incluso los PE-metalocenos;

- los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

Ventajosamente, la poliolefina se selecciona entre el LLDPE, el VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/acetato de vinilo o los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo. La densidad puede estar comprendida ventajosamente entre 0,86 y 0,965, el Índice de Fluidez en Fusión (MFI) puede estar comprendido entre 0,3 y 40.

Como ejemplos de polímeros fluorados, se pueden citar el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), los copolímeros que comprenden fluoruro de vinilideno (VF2), los copolímeros del etileno y del tetrafluoroetileno, el poli(trifluoroetileno), los copolímeros de trifluoroetileno, los homo- y copolímeros de hexafluoropropileno, y los homo- y copolímeros de clorotrifluoroetileno. Se utiliza ventajosamente el PVDF.

Se entienden por EVOH los copolímeros de etileno y alcohol vinílico. Los mismos provienen de la hidrólisis de los copolímeros etileno/acetato de vinilo, pudiendo ser esta hidrólisis incompleta, por lo que pueden quedar restos acetato de vinilo.

Como ejemplo de poliéster, se pueden citar el PET (politereftalato de etileno), el PBT (politereftalato de butileno), o el PEN (polinaftenato de etileno).

Los copolímeros de bloques poliésteres y bloques poliéter son copolímeros que tienen restos poliéteres derivados de polieterdioles tales como el polietilenglicol (PEG), el polipropilenglicol (PPG) o el politetrametilenglicol (PTMG), restos diácido carboxílico tales como el ácido tereftálico y restos glicol (etanodiol) o 1,4-butanodiol. El encadenamiento de los poliéteres y los diácidos forma los segmentos flexibles, mientras que el encadenamiento del glicol o del butanodiol con los diácidos forma los segmentos rígidos del copolieteréster.

Tales copolieterésteres se describen en las patentes EP 402 883 y EP 405 227, cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud.

Como poliuretanos termoplásticos, se pueden citar los polieteruretanos, por ejemplo, los que comprenden restos diisocianato, restos derivados de polieterdioles y restos derivados del etanodiol o del 1,4-butanodiol.

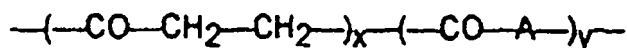
Pueden citarse también los poliesteruretanos, por ejemplo los que comprenden restos diisocianato, restos derivados de poliesterdioles amorfos y restos derivados del etanodiol o del 1,4-butanodiol.

Las policetonas son copolímeros que comprenden sustancialmente un mol de óxido de carbono por cada mol de monómero insaturado. Este monómero puede seleccionarse entre las alfa-olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono o sus derivados de sustitución. El mismo puede seleccionarse también entre el estireno o sus derivados obtenidos por sustitución con alquilos tales como los metilestirenos, etilestireno e isopropilestireno.

Con preferencia, las policetonas son copolímeros del etileno y del óxido de carbono o copolímeros del etileno, del polipropileno y del óxido de carbono.

Cuando las policetonas son copolímeros del etileno, de un segundo monómero y del óxido de carbono, existen al menos dos restos etileno por cada resto del segundo monómero, y con preferencia 10 a 100.

Las policetonas pueden representarse por la fórmula:



en la cual A designa un monómero insaturado que tiene al menos 3 átomos de carbono, siendo la relación x/y al menos 2.

Los restos  $\text{---}(\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})$  y  $\text{---}(\text{---CO---A---})$  están repartidos al azar en la cadena de policetona.

## ES 2 283 018 T3

Los pesos moleculares numéricos pueden estar comprendidos entre 1000 y 200 000, ventajosamente entre 20 000 y 90 000 (medidos por cromatografía de permeación de gel). Las temperaturas de fusión pueden estar comprendidas entre 175 y 300°C, en la mayor parte de los casos entre 200 y 270°C.

5 Síntesis de estas policetonas se describen en las patentes US 4 843 144, US 4 880 903 y US 3 694 412, cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud.

Como ejemplos de polímeros (K) se pueden citar los mismos ejemplos que los polímeros (M).

10 El polímero (S) es cualquier producto que pueda encapsular (K) en una matriz (M) y tal que los nódulos así encapsulados son más pequeños que los nódulos de (S) en (M). En el sentido de la presente invención, (S) es cualquier producto que se moldea en forma de nódulos en una matriz (M) y que se moldea también en forma de nódulos en una matriz (K) o que puede ser una matriz que contenga nódulos (K). Ventajosamente, (S) es un termoplástico que tiene afinidades con (M) y con (K) y/o que puede reaccionar con (M) y (K) o que tiene afinidades con (M) y puede reaccionar con (K), o viceversa.

Por ejemplo, (S) puede ser una cadena de poliolefina que tiene injertos de poliamida u oligómeros de poliamida; así, (S) tiene afinidades con las poliolefinas y las poliamidas.

20 (S) puede ser también un copolímero de etileno que tiene restos anhídrido maleico; así, (S) tiene afinidades con los polietilenos y puede reaccionar con las poliamidas.

Como ejemplo de (S) se pueden citar las poliolefinas funcionalizadas, los poliésteres alifáticos injertados, los polímeros de bloques poliéter y bloques poliamida eventualmente injertados, los copolímeros del etileno y de un (met)acrilato de alquilo y/o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado.

(S) puede ser también un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque compatible con (M) y al menos un bloque compatible con (K).

30 La poliolefina funcionalizada es un polímero que comprende restos alfa-olefina y restos epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

Como ejemplo, se pueden citar las poliolefinas citadas en los polímeros (M) o incluso los polímeros de bloques SBS, SIS, SEBS o EPDM injertados con epóxidos insaturados tales como el (met)acrilato de glicidilo, o con ácidos carboxílicos tales como el ácido (met)acrílico o incluso con anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados tales como el anhídrido maleico.

Se pueden citar además:

40 - Los copolímeros del etileno, de un epóxido insaturado y eventualmente de un éster o una sal de ácido carboxílico insaturado o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Se trata por ejemplo de los copolímeros etileno/acetato de vinilo/(met)acrilato de glicidilo o los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo.

45 - Los copolímeros del etileno con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y/o un ácido carboxílico insaturado que puede estar parcialmente neutralizado por un metal (Zn) o un elemento alcalino (Li) y eventualmente un éster de ácido carboxílico insaturado o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Se trata por ejemplo de los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico o los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico o incluso los copolímeros etileno/(met)acrilato de Zn o Li/anhídrido maleico.

50 - El polietileno, el polipropileno, los copolímeros etileno-propileno injertados o copolimerizados con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y condensados luego con una poliamida (o un oligómero de poliamida) monoaminada. Estos productos se describen en el documento EP 342 066.

55 Ventajosamente, la poliolefina funcionalizada se selecciona entre los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno-propileno mayoritarios en propileno injertados con anhídrido maleico y condensados luego con poliamida 6 monoaminada u oligómeros monoaminados de la caprolactama.

60 Con preferencia, se trata de un copolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico que comprende hasta 40% en peso de (met)acrilato de alquilo y hasta 10% en peso de anhídrido maleico.

El (met)acrilato de alquilo puede seleccionarse entre el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de etil-2-hexilo, el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo.

65 Como poliésteres alifáticos injertados se pueden citar la policaprolactona injertada con anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo, ésteres vinílicos o estireno. Estos productos se describen en la solicitud EP 711 791, cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud.

## ES 2 283 018 T3

Los polímeros de bloques poliamida y bloques poliéteres han sido descritos anteriormente en los polímeros (M). Estos productos pueden estar injertados con cloruro de vinilo o acrilatos de alquilo. Estos productos se describen en la patente EP 365 398 cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud.

5 Los polímeros (M), (K) y (S) pueden contener plastificantes, cargas, ignifugantes, fibras de vidrio, etc...

La invención es particularmente útil para los termoplásticos (M) tales como las poliamidas y los poliésteres saturados.

10 Ventajosamente, (M) y (K) se seleccionan de la misma familia de polímeros, y (S) se selecciona entre los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo y los copolímeros etileno/acetato de vinilo/(met)acrilato de glicidilo.

15 Con preferencia, (M) y (K), en la misma familia de polímeros, se seleccionan también muy próximos, por ejemplo la PA-11 y la PA-12.

De acuerdo con formas preferidas de la invención, se seleccionan respectivamente para (M), (S) y (K) polímeros que tienen las propiedades o las características siguientes:

20 rígido/flexible/rígido

Tg alta/Tg baja/Tg alta

25 Tg >0°C/Tg <0°C/Tg >0°C (Tg designa la temperatura de transición vítrea)

semicristalino/amorfo o cuasi-amorfo/semicristalino

30 cristalino/amorfo o cuasi-amorfo/cristalino

### Ejemplos

*Se designa por PA-11*: una poliamida 11 de Mw [45000 a 55000] y que no contiene plastificante alguno.

35 *PA-11 p.20*: una poliamida 11 de tipo PA-11 que contiene (7±2) % en peso de BBSA (butil-benceno-sulfonamida) como plastificante.

*PA-11 p. 40*: una poliamida 11 de tipo PA-11 que contiene (12±2) % en peso de BBSA.

40 *PA-12*: una poliamida 12 de Mw 45 000 a 55 000.

*L*: un copolímero etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico con proporciones en peso 79/18/3 de MFI 3 a 6 que es un copolímero estadístico obtenido por catálisis de tipo radical a alta presión.

45 *MFI* designa el índice de fluidez (Melt Flow Index).

*LOTRYL* es un copolímero etileno/acrilato de metilo de proporciones en peso 84/16 y MFI 0,3 a 190°C 2,16 kg.

*PA-12 p.20*: una poliamida 12 que contiene (7±2) % en peso de BBSA.

50 *PA-12 p.40*: una poliamida 12 que contiene (12±2) % en peso de BBSA.

*EPR<sub>m</sub>* designa un *EPR* (copolímero etileno-propileno) maleinizado.

55 Los resultados se consignan en la tabla siguiente (los % se expresan en peso). Las composiciones indicadas en la tabla corresponden a un total de 100%, no figurando el porcentaje del producto mayoritario. Ej.: PA-11 p.20 + 6% L + 6% PA-12 quiere decir que hay 88% de PA-11 p.20 en la composición.

60 En el Ejemplo 20 (PA-11 + 5% PASA) quiere decir una poliamida 11 que contiene 95% de PA-11 y 5% de PASA.

PASA designa una poliamida semiaromática obtenida por condensación de lauril-lactama, BMACM [bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano], de ácido isoftálico y de ácido tereftálico tal como se describe en el documento EP 550 308.

65 En la tabla, el "módulo de flexión esperado" designa el módulo de flexión calculado a partir de los porcentajes de los constituyentes sin tener en cuenta una sinergia de los constituyentes o de la morfología. Así, en el ejemplo 5 se espera 600 MPa porque hay la misma cantidad de PA y se ha determinado 600 MPa para el Ejemplo 3 (se ha despreciado la diferencia de módulo de la PA-11 y la PA-12).

# ES 2 283 018 T3

## TABLA 1

Ej. n°	Composición	Propiedades mecánicas					Prop. ópticas		
		Módulo flexión	Mód. flex. esperado	Estall. tubo (tensión) a +23°C	Estall. módulo *100	Tracción tensión para 50% elongación	Choque Charpy con entalladura -40°C (nueva norma)	Transparencia	
		ISO 178		NFR 12632		ISO R 527	ISO 179:93	Transmisión (500 nm, 2 mm)	Opacidad
		MPa		MPa		MPa	kJ/m2	%	%
	familia PA-11 no plastificada								
1	x PA12	1100					7	10	35
2	x PA11	1000					13	33	36
3	x * +25% L	600					15	23	46
4	x * +50% L	320		18	6		16	15	60
5	x * +25% L + 25% PA12	480	600	31	7		20	27	43
28	x * +10% L	860					14	14	52
	familia PA-11 plastificada super-flexible (150-200 MPa)								
6	x PA11p40	300		24			6	19	40
7	x PA11f15	168		14	8	15	2	28	43
8	x PA11p40 + 25% L + 5% Lcbryl	188		16	8	16,5	7	13	58
9	x PA11p40 + 30% L	180		16	8	16,5	7	14	57
9	PA11p40 + 15% L + 15% PA12	185	255	20	11	23	9	20	48
	familia PA-11 plastificada flexible (300-350 MPa)								
10	x PA11p20	420		32			10	25	40
6	x PA11p40	300		24	8	24,5	6	19	40
11	x PA11p20 + 12% L	320		24	8	24,5	8	16	54
12	x PA11p20 + 6% L + 6% PA12	340	430	29	9	31	17	21	47
	diversos								
13	x PA12p40	400		26			4		
14	x PA12p40 + 30% L	196					5	10	47
15	PA12p40 + 15% L + 15% PA12	226	325	21	9			17	40
16	x PA11p20 + 5% EPRm + 7% PA12	360		28	8			1	63
12	PA11p20 + 5% L + 7% PA12	355	450	28	8			22	47
17	PA11p40 + 10% L + 20% PA12	216		22	10		9	20	48
16	x PA11p40 + 10% L + 20% PEHD	310		22	7		6	9	56
19	x PA11p20 + 5% L + 7% PAS	380		29	8		8	16	53
20	(PA11+5%PAS) + 6% L + 6%PA12	1000						21	40
	familia PA-12 no plastificada								
28	x PA12	1100					6		
25	x PA12 + 15% L	880						mediano	med.
26	x PA12 + 30% L	716		27,5	3,8		9,5	bueno	bueno
27	PA12 + 15% L + 15%PA11	740	860	30,5	4,1		10		

ES 2 283 018 T3

TABLA 1 (continuación)

Ej. nº	comparativo	Composición	Propiedades mecánicas			
			Módulo flexión	Mód. flex. esperado	Estall. tubo (tensión) a +23°C	Estall. módulo *100
			ISO 178		NFR12632	
			MPa		MPa	
		Familia PA11 no plastificada				
1	x	PA12	1100			
2	x	PA11	1000			
3	x	+ 25 % L	600			
4	x	+ 50 % L	320		18	6
5		+ 25 % L + 25 % PA12	450	600	31	7
29	x	+ 10 % L	860			
		Familia PA11 plastificada super-flexible (150-200 MPa)				
6	x	PA11p40	300		24	
7	x	PA11f15	160		14	8
8'	x	PA11p40 + 25 % L + 5 % Lotryl	180		15	8
8	x	PA11p40 + 30 % L	180		15	8
9		PA11p40 + 15 % L PA12	185	255	20	11
		Familia PA11 plastificada flexible (300-350 MPa)				
10	x	PA11p20	420		32	
6	x	PA11p40	300		24	8
11	x	PA11p20 + 12 % L	320		24	8
12		PA11p20 + 6 % L + 6 % PA12	340	430	29	9
		Diversos				
13	x	PA12p40	400		25	
14	x	PA12p40 + 30 % L	195			
15		PA12p40 + 15 % L + 15 % PA12	225	325	21	9
16	x	PA11p20 + 5 % EPRm + 7 % PA12	360		28	8
12'		PA11p20 + 5 % L + 7 % PA12	355	450	29	8
17		PA11p40 + 10 % L + 20 % PA12	215		22	10
18	x	PA11p40 + 10 % L + 20 % PEHD	310		22	
19	x	PA11p20 + 5 % L + 7 % PA6	380		29	8
20		(PA11+5% PASA)+6% L+6% PA12	1000			
		Familia PA12 no plastificada				
28	x	PA12	1100			
25	x	PA12 + 15 % L	880			
26	x	PA12 + 30 % L	715		27,5	3,8
27		PA12 + 15 % L + 15 % PA11	740	860	30,5	4,1

ES 2 283 018 T3

TABLA 1 (continuación)

	Composición	Propiedades mecánicas		Propiedades ópticas	
		ISO R 527 MPa	ISO 179:93 kJ/m <sup>2</sup>	Buena si alta	Buena si baja
				Transmisión (560 nm, 2 mm)	Opacidad
				%	%
Familia PA11 no plastificada					
1	x PA12		7	10	35
2	x PA11		13	33	36
3	x + 25 % L		15	23	46
4	x + 50 % L		18	15	60
5	+ 25 % L + 25 % PA12		20	27	43
29	x + 10 % L		14	14	52
Familia PA11 plastificada super-flexible (150-200 MPa)					
6	x PA11p40		6	19	40
7	x PA11f15	15	2	28	43
8'	x PA11p40 + 25 % L + 5 % Lotryl	16,5	7	13	58
8	x PA11p40 + 30 % L	16,5	7	14	57
9	PA11p40 + 15 % L PA12	23	9	20	48
Familia PA11 plastificada flexible (300-350 MPa)					
10	x PA11p20		10	25	40
6	x PA11p40	24,5	6	19	40
11	x PA11p20 + 12 % L	24,5	8	16	54
12	PA11p20 + 6 % L + 6 % PA12	31	17	21	47
Diversos					
13	x PA12p40		4		
14	x PA12p40 + 30 % L		5	10	47
15	PA12p40 + 15 % L + 15 % PA12			17	40
16	x PA11p20 + 5 % EPRm + 7 % PA12			1	63
12'	PA11p20 + 5 % L + 7 % PA12			22	47
17	PA11p40 + 10 % L + 20 % PA12		9	20	48
18	x PA11p40 + 10 % L + 20 % PEHD		8	9	56
19	x PA11p20 + 5 % L + 7 % PA6		8	16	53
20	(PA11 + 5% PASA) + 6% L + 6% PA12			21	40
Familia PA12 no plastificada					
28	x PA12		6		
25	x PA12 + 15 % L				
26	x PA12 + 30 % L		9,5	mediano	mediano
27	PA12 + 15 % L + 15 % PA11		10	bueno	bueno

ES 2 283 018 T3

TABLA 1 (continuación)

Ej. nº	comparativo	Composición	Viscosidad MFI 235°C. 5kg	Fabricación (posible incluso en extrusora corta y poco mezcladora)	Exudación (pérdida de plastificante en caliente)	Morfología	Encapsulación
			g/10mn		%	µm	K encapsulado ?
		Familia PA11 no plastificada					
1	x	PA12					
2	x	PA11					
3	x	" +25% L				0,2	
4	x	" +50% L				0,3	
5		" +25% L + 25% PA12				0,2	sí
29	x	" +10% L				0,2	
		Familia PA11 plastificada super-flexible (150-200 MPa)					
6	x	PA11p40					
7	x	PA11f15		sí	-31%		
8'	x	PA11p40 + 25% L + 5% Lotryl		no	-9%	0,2	
8	x	PA11p40 + 30% L		no	-9%	0,2	
9		PA11p40 + 15% L + 15% PA12		sí	-9%	0,07	sí
		Familia PA11 plastificada flexible (300-350 MPa)					
10	x	PA11p20					
6	x	PA11p40		sí	-13%		
11	x	PA11p20 + 12% L			-5%	0,2	
12		PA11p20 + 6% L + 6% PA12		sí	-5%	0,07	sí
		diversos					
13	x	PA12p40	10				
14	x	PA12p40 + 30% L	0,3	no	-9%	0,2	
15		PA12p40 + 15% L + 15% PA	3	sí	-9%	0,07	sí
16	x	PA11p20 + 5% EPRm + 7% PA12			-6%	0,8	no
12'		PA11p20 + 5% L + 7% PA12			-6%	0,07	
17		PA11p40 + 10% L + 20% PA12		sí	-9%	0,07	sí
18	x	PA11p40 + 10% L + 20% PEHD			-9%	0,9	sí
19	x	PA11p20 + 5% L + 7% PA6			-6%	0,6	sí
20		(PA11+5%PASA) + 6% L + 6%PA12				0,07	sí
		Familia PA12 no plastificada					
28	x	PA12	30				
25	x	PA12 + 15% L	9				
26	x	PA12 + 30% L	4	no		0,25	
27		PA12 + 15% L + 15%PA11	14	sí		0,15	

**REIVINDICACIONES**

1. Composición termoplástica basada en polímeros (N), (K) y (S) tales que:

5

(M) y (S) son compatibles,

(K) y (S) son compatibles,

10

(K) no debe ser demasiado compatible con (M) para que los mismos se desmezclen y que la parte esencial de (K) se introduzca en la cápsula (S),

15

comprendiendo dicha composición al menos un polímero (M) que forma matriz en la cual están dispersados nódulos de (K), nódulos de (K) encapsulados total o parcialmente en al menos un polímero (S) y nódulos de (S), y tal que los nódulos de (K) encapsulados total o parcialmente en (S) son más pequeños que los nódulos de (S).

20

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual (M) se selecciona entre las poliolefinas, las poliamidas, los polímeros fluorados, los poliésteres saturados, el policarbonato, las resinas estirénicas, el PMMA, los poliuretanos (TPU), los copolímeros de bloques poliamidas, los copolímeros de bloques poliésteres y bloques poliéteres, el PVC, los copolímeros del etileno y del alcohol vinílico y las policetonas.

25

3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la cual (K) se selecciona entre los mismos polímeros que (M).

4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual (S) se selecciona entre las poliolefinas funcionalizadas, los poliésteres alifáticos injertados y los polímeros de bloques poliamida y bloques poliéter eventualmente injertados.

30

5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual (M) es la PA-11, (S) es un copolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico y (K) la PA-12.

35

40

45

50

55

60

65