



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 636**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 87/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08762038 .1**

96 Fecha de presentación : **06.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2115040**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54

Título: **Composición termoplástica flexible con comportamiento mejorado ante los aceites y utilización de una tal composición.**

30

Prioridad: **06.02.2007 FR 07 53094**
22.03.2007 US 896313 P

73

Titular/es: **Arkema France**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.07.2011

72

Inventor/es: **Bizet, Stéphane y**
Flat, Jean-Jacques

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.07.2011

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 636 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

Composición termoplástica flexible con comportamiento mejorado ante los aceites y utilización de una tal composición

- 5 La presente invención se relaciona con composiciones termoplásticas flexibles con alto comportamiento termomecánico y que tienen una buena resistencia al envejecimiento en los aceites. La presente invención apunta igualmente a la utilización de una tal composición.

La presente invención se relaciona más particularmente a composiciones termoplásticas con base en poliolefinas funcionalizadas injertadas por estructuras poliamidas.

- 10 Tales composiciones son útiles para la fabricación de piezas extrudidas y/o inyectadas en las aplicaciones para automóvil. A título no limitativo, se pueden citar las piezas situadas bajo el capó, denominadas "bajo capó motor" en lo siguiente de la descripción, tales piezas pueden particularmente servir para aislar y proteger cables eléctricos o fibras ópticas.

- 15 Se describe en el documento WO 02/28959 a nombre de la Solicitante, un copolímero injertado en bloques de poliamida en un tronco en poliolefina que se escoge entre los copolímeros etileno/anhídrido maléico y etileno/ (met) acrilato de alquilo/ anhídrido maléico, que forman una aleación co-continua nanoestructurada; esto confiere a este polímero propiedades termomecánicas excepcionales, que se mantienen redispersando este polímero injertado en poliolefinas flexibles tales como los copolímeros flexibles de etileno.

- 20 Tales mezclas encuentran aplicaciones como adhesivos, películas, intermedios, productos calandrados, cables eléctricos o polvos para procedimientos de molido de objetos ("slush-molding").

Estos copolímeros olefínicos injertados en bloques de poliamidas son materiales que presentan sin embargo valores mediocres de resistencia al envejecimiento frente a los aceites, lo que limita su utilización en las aplicaciones en el campo de la automoción, tales como las piezas "bajo el capó del motor".

- 25 Por comportamiento frente a los aceites o resistencia al envejecimiento en los aceites de estas composiciones termoplásticas, se entiende de una parte el nivel de retención de las propiedades mecánicas, en particular el alargamiento a la ruptura (AR) y la resistencia a la ruptura (CR), medidos en tracción, después de una permanencia en los aceites y por otra parte los valores de dilatación másica y volúmica después de la inmersión en estos aceites.

El documento US 5 278 229 describe una composición olefinica que comprende:

- 30 - (A) de 50 a 99.5% en peso de una resina poliolefina tal como polietileno o polipropilono,
 - (B) de 0.4 a 50% en peso de un copolímero de etileno/acetato de vinilo saponificado, y
 - (C) de 0.1 a 15% en peso de un copolímero de etileno injertado anhídrido maléico que haya reaccionado con una poliamida oligómero del grado de polimerización >15.

Esta composición se utiliza en una estructura de capas múltiples como capa de barrera al oxígeno, pero no aporta resistencia al envejecimiento a los aceites.

- 35 El documento EP 0 403 109 describe composiciones constituidas de:

- 40 - 5 a 95% en peso de un copolímero de etileno/acetato de vinilo saponificado,
 - 95 a 5% en peso de una poliamida cuyos grupos terminales amina son mayoritarios,
 - 0.5 a 10% en peso de una poliolefina modificada por un ácido carboxílico insaturado, tal como un polietileno modificado anhídrido maléico. Estas composiciones son utilizadas para mejorar la estabilidad de las hojas o películas formadas en extrusión, evitando la formación de geles que comprenden dos tasas de al menos 10% de poliolefina funcionalizada.

El documento EP 1 022 309 describe composiciones con base en un copolímero del etileno y del alcohol vinílico que comprende en peso:

- 45 - 50 a 98% de un copolímero EVOH,
 - 1 a 50% de un polietileno (A), que puede ser un copolímero etileno-(met) acrilato de alquilo,
 - 1 a 15% de un polímero (B) que resulta de la reacción (i) de un copolímero (B1) del etileno y de un monómero insaturado X injertado o copolimerizado con (ii) una copoliamida (B2). La tasa en polímero (B) o poliolefina funcionalizada que ha reaccionado con la poliamida está al máximo del 15% en peso, es decir una tasa muy inferior a las de las composiciones de la invención.

5 El objetivo de la invención es proponer una composición termoplástica flexible con base en poliolefinas funcionalizadas injertadas por poliamidas, que conservan propiedades de buen nivel, particularmente en términos de alargamiento, resistencia a la ruptura, dilatación másica y volúmica, después del envejecimiento frente a aceites, siendo el conjunto de estas propiedades conservada igualmente por los materiales y objetos obtenidos a partir de una tal composición.

La composición termoplástica sensible con base en poliolefinas funcionalizadas injertadas por poliamidas es del tipo que comprende un copolímero injertado en bloques de poliamidas constituido de un tronco en poliolefina y al menos un injerto en poliamida en el cual:

- 10
- los injertos están se unen al tronco por los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida que tiene un extremo amina o un extremo ácido carboxílico,
 - los restos del monómero insaturado (X) se fijan sobre el tronco por injerto o copolimerización después de su doble unión.

Según la invención, la composición termoplástica comprende:

- 15
- de 40 a 90% en peso del tronco en poliolefina que comprende el monómero insaturado (X),
 - de 5 a 40% en peso preferiblemente de 15 a 30%, en peso de injertos en poliamida, y
 - de 5 a 40%, preferiblemente de 10 a 30%, en peso de al menos un polímero escogido entre un copolímero etileno/acetato de vinilo saponificado (EVOH) y una poliamida.

20 La presencia de al menos un polímero escogido entre un copolímero etileno/acetato de vinilo saponificado (EVOH) y una poliamida permite conferir a la composición termoplástica, en combinación con la poliolefina funcionalizada injertada por poliamidas, propiedades netamente mejoradas en términos de resistencia al envejecimiento a los aceites, por relación con una composición termoplástica que comprende una poliolefina funcionalizada injertada por poliamidas, pero desprovista de al menos un tal polímero.

Según una versión ventajosa de la invención, los injertos en poliamidas tienen una masa molar comprendida entre 1.000 y 5.000 g.mol⁻¹, preferiblemente comprendido entre 2.000 y 3.000 g.mol⁻¹.

25 Preferiblemente, la poliamida de los injertos es una poliamida monofuncional que presenta ya sea un extremo amino, ya sea un extremo ácido carboxílico.

Una tal poliamida monofuncional se escoge ventajosamente entre la poliamida 6, la poliamida 11, la poliamida 12, la copoliamida 6/11 y la copoliamida 6/12.

Más preferiblemente, se utiliza una poliamida monoaminada.

30 Según una versión ventajosa de la invención, el monómero insaturado (X) se escoge entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado.

Preferiblemente, el tronco en la poliolefina sobre la cual se fija el monómero insaturado (X) se escoge entre el copolímero etileno/anhídrido maléico, el terpolímero etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maléico y el terpolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo.

35 Preferiblemente, hay al menos 1,3 monómeros insaturados X fijados en el tronco de poliolefina.

Según un primer modo de realización, el copolímero etileno/acetato de vinilo saponificado, igualmente denominado copolímero de etileno y de alcohol vinílico o incluso EVOH, tiene un contenido en etileno comprendido entre 20 y 60% en moles, preferiblemente entre 29 y 48% en moles, y un índice de fluidez (MFI) comprendido entre 2 y 30 g/10mn (medido a 210°C bajo 2,16 kg).

40 Según un segundo modo de realización, la poliamida puede ser una tal poliamida como del PA 6, PA 11, PA 12, PA 6-6, o incluso una copoliamida, entre las cuales se puede particularmente citar la copoliamida 6/11, la copoliamida 6/12 y la copoliamida 6/6-6. Nada permite considerar una mezcla de dos o varias de estas poliamidas y/o copoliamidas.

45 De manera preferencial, la masa molar de poliamida es superior o igual a 10.000 g.mol⁻¹. Por alta masa molar, se entiende esta gama de masas molares.

De manera particularmente ventajosa, la poliamida es de la misma naturaleza química que la poliamida de los injertos.

De manera clásica, la composición conforme a la invención puede comprender además uno o varios aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes térmicos.

La presente invención se relaciona igualmente con la utilización de la composición termoplástica enunciada más arriba.

- 5 Según la invención, la utilización de esta composición termoplástica se considera para la fabricación de piezas preferiblemente por extrusión o inyección, particularmente para la industria de la automoción en particular piezas dispuestas "bajo capó-motor".

- 10 Las composiciones que resisten al envejecimiento en el aceite según la invención, encuentran una utilización ventajosa para la fabricación de piezas tales como las líneas o tubos de transferencia de fluidos, por ejemplo de carburante o de líquido de enfriamiento, uniones o capas de revestimiento o envolturas de protección de cables.

El copolímero injertado en bloques de poliamidas, puede ser obtenido por reacción de una poliamida, preferiblemente monofuncional, que presenta sea un extremo reactivo que es una función amina, hacia un extremo reactivo que es una función ácido carboxílico, con los restos de un monómero insaturado X fijado por injerto o copolimerización en un tronco en poliolefina.

- 15 El monómero insaturado (X) se escoge preferiblemente entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado.

En particular, en el caso en donde el extremo reactivo del injerto en poliamida es una función ácido carboxílico, el monómero insaturado (X) es un epóxido insaturado.

- 20 En el caso en donde el extremo reactivo del injerto en poliamida es una función amina, el monómero insaturado (X) puede ser ya sea un epóxido insaturado, ya sea un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 25 Cualquiera que sea en el caso de un extremo aminado o de un extremo ácido carboxílico, el epóxido insaturado puede ser escogido entre los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maléate etitaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexen-4,5-diglicidilcarboxilato, ciclohexen-4-glicidil carboxilato, 5-norbornen-2-metil-2-glicidil carboxilato y endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidil dicarboxilato.

El anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede escogerse entre los anhídridos maléico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarboxílico, y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-en-2,2-dicarboxílico. Se utiliza ventajosamente el anhídrido maleico.

- 30 No se saldrá del marco de la invención reemplazando todo o parte del anhídrido de ácido carboxílico insaturado por un ácido carboxílico insaturado tal como por ejemplo el ácido (met) acrílico.

Ventajosamente, se utiliza una poliamida con funcionalidad amina.

Tratándose del tronco en poliolefina, se define una poliolefina como un homopolímero o copolímero de alfa olefinas o de diolefinas, tales como por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A título de ejemplo se pueden citar:

- 35 - los homopolímeros y copolímeros del polietileno, en particular LDPE, HDPE, LLDPE (polietileno de baja densidad), VLDPE (polietileno de muy baja densidad) y el polietileno, metaloceno,
 - los homopolímeros o copolímeros del propileno,
 - los copolímeros etileno/alfa-olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviación de etileno-propileno-caucho) y etileno/propileno/dieno (EPDM),
 40 - los bloques copolímeros estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS),
 - los copolímeros del etileno con al menos un producto escogido entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como el (met)acrilato de alquilo (por ejemplo acrilato de metilo), o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como el acetato de vinilo, la proporción de comonómero puede alcanzar 40% en peso.
- 45 Ventajosamente los troncos en poliolefina sobre los cuales son unidos los restos de monómero insaturado X son polietilenos injertados por este monómero insaturado X o copolímeros del etileno y del monómero insaturado X que se obtienen por ejemplo por polimerización por vía radical.

Tratándose de los polietilenos sobre los cuales se hace el injerto del monómero insaturado X, se entiende por polietileno los homopolímeros del etileno así como copolímeros del etileno y de uno o varios comonómeros.

A título de comonómeros, se pueden citar:

- las alfa olefinas, ventajosamente las que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, los ejemplos han sido citados más arriba. Estas alfa olefinas pueden ser utilizadas solas o en mezclas de dos o de más de dos,
- 5 - los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como por ejemplo los (met)acrilatos de alquilo, los alquilos pueden tener hasta 24 átomos de carbono, ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son particularmente el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo,
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como por ejemplo el acetato del propionato de vinilo,
- los dienos tales como por ejemplo el 1,4 hexadieno.

10 Ventajosamente, el polietileno, que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende al menos 50% en moles, y preferiblemente 75% en moles, de etileno; su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98 3 g/cm³. El MF (índice de viscosidad a 190°C, 2,16 kg) está comprendido ventajosamente entre 20 y 1.000 g/ 10 min.

A título de ejemplo de polietileno, se pueden citar:

- el polietileno de baja densidad (LDPE)
- el polietileno de alta densidad (HDPE)
- 15 - el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)
- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE)
- el polietileno obtenido por catálisis metaloceno,
- los elastómeros EPR (etileno-propilono-caucho),
- los elastómeros EPDM (etileno-propilono-dieno)
- 20 - las mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM
- los copolímeros etileno-(meth)acrilato de alquilo que pueden contener hasta 60% en peso de (met)acrilato y preferiblemente 2 a 40%.

El injerto es una operación conocida en sí.

25 Tratándose de copolímeros del etileno y de monómero insaturado X, es decir aquellos en los cuales los monómeros insaturados X no son injertados, se trata de copolímeros del etileno, de monómero insaturado X y, eventualmente, otro monómero que puede ser escogido entre los monómeros que se han citado más arriba para los copolímeros del etileno destinado a ser injertados.

Se utilizan ventajosamente los copolímeros etileno/anhídrido maléico y etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maléico.

30 Estos copolímeros comprenden de 0,2 a 10% en peso de anhídrido maléico, de 0 a 40% y preferiblemente 5 a 40% en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 5 y 100 (190°C – 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo han sido ya descritos más arriba. La temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 120°C.

Según una versión ventajosa de la invención, hay en promedio de al menos 1,3 monómeros insaturados X fijados en el tronco de poliolefina, ventajosamente de 1,3 a 10, y preferiblemente de 1,3 a 7.

35 El experto en la técnica puede determinar fácilmente por análisis IRTF este número de monómeros X.

Por ejemplo, si X es el anhídrido maléico y la Mw = 95.000 g/mol de la poliolefina, se encuentra que este corresponde a una proporción de anhídrido de al menos 1,5% en peso del conjunto del tronco de poliolefina que contiene X y preferiblemente de 2,5 a 4%. Estos valores asociados a la masa de las poliamidas con terminación amina determinan la proporción de poliamida y del tronco en el copolímero injertado con bloques poliamidas.

40 Tratándose de la poliamida, la preferencia monofuncional, un extremo amina o ácido, se entiende por poliamida los productos de condensación:

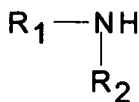
- de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproico, amino-7-heptanóico, amino-11-undecanóico y amino-12-dodecanóico de una o varias lactamas tales como caprolactama, oenantolactama y laurilactama ;
- de una o varias sales o mezclas de diaminas tales como como hexametilène-diamina, la dodecametilendiamina,
- 45 la metaxililendiamina, bis-p aminociclohexilmetano y trimetilhexameten diamina con diácidos tales como los ácidos isoftálico, teréftálico, adípico, azeláico, subérico, sebáico y dodecanodicarboxílico, o
- mezclas de varios monómeros lo que conduce a copoliamidas.

Se pueden utilizar mezclas de poliamidas.

Se utiliza ventajosamente el PA 6, el PA 11, el PA 12, la copoliámidas con estructura 6 y estructura 11 (PA 6/11), la copoliámidas con estructura 6 y estructura 12 (PA 6/12), y la copoliámidas con base de caprolactama, hexametildiamina y ácido adípico (PA 6/6). Más preferiblemente, se utiliza el PA 11.

5 El grado de polimerización puede variar en grandes proporciones, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida. En lo siguiente del texto se utilizará de manera indiferente las dos expresiones para los injertos.

Para que la poliamida tenga una terminación monoamida, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula



en la cual:

- 10 - R₁ es el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,
 - R₂ es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alcenilo lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitante pueden ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.

Para que la poliamida tenga una terminación monoácido carboxílico, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula R'₁-COOH, R'₁-CO-O-CO-R'₂ o un diácido carboxílico.

- 15 R'₁ y R'₂ son grupos alquilo lineales o ramificados que contienen hasta 20 átomos de carbono.

Los monómeros aminoácidos o lactamas preferidos para la síntesis del oligómero monoaminado según la invención se escogen entre la caprolactama, el ácido amino-11-undecanoico o la dodecalactama.

Ventajosamente, la poliamida posee un extremo con funcionalidad amina. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferidos son la laurilamina y la oleilamina.

- 20 Ventajosamente, la poliamida monofuncional tiene una masa molar comprendida entre 1.000 y 5.000 g/mol y preferiblemente entre 2.000 y 3.000.

- 25 La policondensación definida más arriba se efectúa según los procedimientos habitualmente conocidos, por ejemplo a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300°C, bajo vacío o bajo atmósfera inerte, con agitación de la mezcla de reacción. La longitud de la cadena media del oligómero se determina por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional de polimerización. Para el cálculo de la longitud de la cadena media, se tiene en cuenta habitualmente una molécula del limitador de cadena para una cadena del oligómero.

- 30 La adición del oligómero monoaminado de la poliamida sobre el tronco de poliolefina que contiene X se efectúa por reacción de una función amina del oligómero con X. Ventajosamente, X lleva una función anhídrido o ácido, se crean así uniones amidas o imidas.

- 35 Se realiza la adición del oligómero con extremo amina sobre el tronco de poliolefina que contiene X preferiblemente en estado fundido. Se puede así, en una extrusora, amasar el oligómero y el tronco a una temperatura generalmente comprendida entre 230 y 300°C. El tiempo de permanencia media de la materia fundida en la extrusora puede estar comprendido entre 5 segundos y 5 minutos, y preferiblemente entre 20 segundos y 1 minuto. El rendimiento de esta adición se evalúa por extracción selectiva de los oligómeros de poliamida libres es decir los que no han reaccionado para formar el copolímero injertado con bloques de poliamida final.

La preparación de tales poliamidas con extremo amina así como su adición en un tronco de poliolefina que contiene X se describe en las patentes US 3976720, US 3963799, US 5342886 y FR 2291225.

- 40 Los copolímeros injertados con bloques poliamidas de la presente invención se caracterizan por una organización nanoestructurada con láminas de poliamida de espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros.

Ventajosamente, la proporción de copolímero injertado con bloques poliamida es de 70 a 90% en peso para respectivamente 30 a 10% de copolímero de etileno/acetato de vinilo saponificado y/o de poliamida de alta masa molar.

Las mezclas de la invención pueden ser preparadas por mezcla en estado fundido en extrusoras (de uno o dos tornillos), amasadoras BUSS, mezcladoras BRABENDER y en general los dispositivos habituales de mezcla de los polímeros termoplásticos y preferiblemente las extrusoras de dos tornillos corotativas.

5 Las mezclas de la invención pueden ser preparadas en una etapa en una extrusora. En las primeras zonas, se introduce el tronco que contiene X, tal como un copolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maléico, la poliamida con extremo amina luego, algunas zonas más largas, el agente ignífugo por cebadura lateral.

Se puede así introducir todos los ingredientes en la primera zona de la extrusora.

Tratándose del polímero que permite mejorar la resistencia al envejecimiento en los aceites, puede ser escogido entre dos puntos:

- 10 - los copolímeros de etileno y acetato de vinilo saponificado, igualmente denominados copolímeros de etileno y de alcohol vinílico (EVOH), cuyo contenido en etileno está comprendido entre 20 y 60% en moles; preferiblemente entre 29 y 48% en moles. Preferiblemente, estos copolímeros tienen un índice de fluidez o MFI comprendido entre 2 y 30 g/10mn (medido a 210°C bajo 2,16 kg) y que presentan un grado de saponificación del acetato de vinilo de al menos 95% en moles;
- 15 - una poliamida. Se puede particularmente utilizar una poliamida 6, 11, 12, 6-6, una copoliamida 6/11, 6/12 o 6/6-6. Ventajosamente, se utiliza una poliamida de la misma naturaleza química que el injerto de poliamida.

No se saldrá del marco de la invención si se utiliza una mezcla de poliamida y de EVOH, por ejemplo una mezcla de PA 6 y de EVOH.

20 Preferiblemente, las composiciones de la invención tienen una variación dimensional después del envejecimiento en aceite inferior o igual a 65%. Ventajosamente, estas composiciones presentan un aumento de masa después del envejecimiento en el aceite inferior o igual a 75%. De manera incluso más preferida, estas composiciones presentan una variación dimensional después del envejecimiento en el aceite inferior o igual a 65% y un aumento en masa después del envejecimiento en el aceite inferior o igual a 75%. Las definiciones de la variación dimensional, del aumento en masa, así como las condiciones de envejecimiento de las composiciones se definen en la descripción de los métodos de caracterización de los materiales presentes más adelante.

25

Ventajosamente, las composiciones de la invención presentan una tasa de retención en alargamiento a la ruptura después del envejecimiento en el aceite superior o igual a 30% o una tasa de retención de resistencia a la ruptura después del envejecimiento en el aceite superior o igual a 30%. Ventajosamente, las composiciones de la invención presentan una tasa de retención en alargamiento a la ruptura después del envejecimiento en el aceite superior o igual a 30% y una tasa de retención de resistencia a la ruptura después del envejecimiento en el aceite superior o igual a 30%. Las definiciones de las tasas de retención en alargamiento y de resistencia a la ruptura, así como las condiciones de envejecimiento de las composiciones se definen en la descripción de los métodos de caracterización de los materiales presentes más adelante.

30

35 Las composiciones según la invención puede incluir además al menos un aditivo escogido entre colorantes, pigmentos, azulantes, antioxidantes, estabilizantes UV, u otros cargadores, por ejemplo nanocargadores, tales como nanoarcillas o nanotubos de carbono.

40 Las composiciones de la invención se preparan, sea por mezcla del conjunto de los compuestos (copolímero, aditivos) en un procedimiento llamado "en directo", sea añadiendo el o los polímeros que permiten mejorar la resistencia al envejecimiento a los aceites con mezcla de copolímeros y de PA ya preparado (procedimiento llamado "en retoma").

La descripción que viene a continuación define composiciones termoplásticas conformes a la presente invención. Esta descripción detallada se hace en referencia a tablas y clisés que son dados a título ilustrativo, pero que en ningún caso vienen a limitar el alcance de la presente invención.

Materiales empleados

45 Lotader® 7500: terpolímero de etileno, de acrilato de etilo (17,5 % en peso) y de anhídrido maléico (2,8 % en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C bajo 2,16 kg medido según ISO 1133) de 70g/10mn.

Lotader® 3210 : terpolímero de etileno, de acrilato de butilo (6 % en peso) y de anhídrido maléico (3,1 % en peso) producido por ARKEMA que posee un MFI (190°C bajo 2,16 kg medido según ISO 1133) de 5g/10mn.

50 PA6 oligómero: Polyamide 6 terminada por una función amina de peso molecular media en número (Mn) igual a 2500 g/mol medida por GPC correspondiente a un número de funciones amina terminales de 400 meq/kg.

ULTRAMID® B4: Polyamide 6 producido por BASF caracterizado por un MVR (rata de volumen en fusión a 275°C bajo 5 kg medido según ISO 1133) de 16 cm³/10mn.

5 DOMAMID® 24: Polyamide 6 producido por DOMO que posee un número de funciones amina terminales de 40 meq/kg y que posee una viscosidad relativa a 1 % en solución en ácido sulfúrico (96 %) a 20°C de 2,45 _ 0,05 (método BUP-02).

DOMAMID® 27 : Polyamide 6 producido por DOMO que posee un número de funciones amina terminales de 44 meq/kg y que posee una viscosidad relativa a 1 % en solución en ácido sulfúrico (96 %) a 20°C de 2,70 _ 0,05 (método BUP-02).

10 PA11 oligómero: Polyamide 11 terminado por una función amina, de peso molecular medio en número (Mn) igual a 2500 g/mol medida por GPC correspondiente a un número de funciones amina terminales de 400 meq/kg. RILSAN® BMNO TLD: Polyamide 11 producido por ARKEMA de peso molecular medio en número (Mn) igual a 12 000 g/mol medida por GPC (condiciones de operación : temperatura de columna GPC a 40°C, PA11 en solución a 1g.L-1 en hexafluoroisopropanol, usando como referencia un PMMA).

15 Soarnol® H4815: copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) que contiene 48 % en mol de unidad etileno producido por Nippon Gohsei que posee un MFI de 16 g/10mn (210°C bajo 2,16 kg).

Soarnol® A4412: copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) que contiene 44 % en mol de unidad etileno producido por Nippon Gohsei que posee un MFI de 12 g/10mn (210°C bajo 2,16 kg).

Soarnol® AT4403: copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) que contiene 44 % en mol de unidad etileno producido por Nippon Gohsei que posee un MFI de 3 g/10mn (210°C bajo 2,16 kg).

20 Soarnol® DC3212 : copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) que contiene 32 % en mol de unidad etileno producido por Nippon Gohsei que posee un MFI de 12 g/10mn (210°C bajo 2,16 kg).

Soarnol® DC3203: copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) que contiene 32 % en mol de unidad etileno producido por Nippon Gohsei que posee un MFI de 3 g/10mn (210°C bajo 2,16 kg).

Irganox 1098 : Estabilizante térmico de tipo fenol producido por la sociedad CIBA.

25 Irgafos 168 : Estabilizante térmico de tipo fosfito producido por la sociedad CIBA.

Procedimiento de fabricación de las mezclas

30 Una parte de las formulaciones descritas más abajo se prepara por expansión gracias a una extrusora de doble anillo corrotativo de tipo ZSK 30 de COPERION Werner y Pfeleiderer® cuyos elementos de funda se calientan según un perfil plano a 240°C; la velocidad de rotación es de 300 rpm con un flujo de 25 kg/h. Este procedimiento se llamará en adelante W30-1.

Otra parte de las formulaciones se prepara según una variante del procedimiento descrito más arriba, a saber que el perfil de temperatura utilizado es un perfil plano a 260°C y el flujo es de 15 kg/h para una velocidad de tornillo de 300 rpm. Este procedimiento se llamará en adelante W30-2.

35 En los dos casos, los productos se introducen en la zona 1 por bialimentación. De un lado, la poliamida oligomérica se premezcla (mezcla manual en saco) con el Irganox 1098 e Irgafos 168 y la mezcla se introduce con la ayuda de un dosificador ponderado de tipo K-TRON S200. El copolímero EVOH y el Lotader® se premezclan (mezcla manual en saco) e igualmente se introducen con la ayuda de un dosificador ponderado de tipo K-TRON S200.

Descripción de los métodos de caracterización de los materiales

40 Realización de bandas por extrusión: los gránulos provenientes de los procedimientos de síntesis son conformados gracias a una extrusora de doble tornillo de laboratorio de tipo ThermoHaake Rheocord System 40 equipada con una placa aisladora, calentándose la extrusora a 210°C para dar bandas en las cuales serán cortadas las muestras necesarias para la caracterización de los materiales. El espesor de las bandas obtenidas está comprendido entre 1 y 2,5 mm.

45 Medida del MFI: se realiza según la norma ISO 1133 en las siguientes condiciones (230°C, 2,16 kg) salvo mención diferente.

Envejecimiento en los aceites: las muestras de tipo IFC (Institut Français du Caoutchouc) cortadas en las bandas preparadas según el procedimiento descrito más abajo se sumergen en el aceite IRM 903 durante 3 días a 90°C. El aceite IRM 903 es un aceite de referencia (naftalénico) utilizado para evaluar la resistencia a los aceites de los cauchos. Se reemplaza el aceite ASTM No 3 utilizado en la norma ASTM D471 que describe las pruebas de evaluación de resistencia a los fluidos de los cauchos. Las dimensiones (longitud y espesor) y la masa de las muestras se miden antes y después de su permanencia en el aceite. Las variaciones en dimensiones y el aumento en masa de cada una de las muestras se calculan según las formulas 1 y 2 siguientes:

$$(1) \text{ Variación dimensional} = [(e.l)_{t=3j} - (e.l)_{t=0}] \times 100 / [(e.l)_{t=0}]$$

donde $(e.l)_{t=3j}$ es el producto del espesor y de la muestra por su longitud l después de 3 días de inmersión en el aceite y $(e.l)_{t=0}$ es el producto del espesor de la muestra por su longitud antes del envejecimiento.

$$(2) \text{ Aumento en masa} = [m_{t=3j} - m_{t=0}] \times 100 / m_{t=0}$$

donde $m_{t=3j}$ es la masa de la muestra después de 3 días de inmersión en el aceite y $m_{t=0}$ es la masa de la muestra antes del envejecimiento.

Para cada formulación, se ponen a envejecer 3 muestras y los resultados de aumento en masa y de variación dimensional se promedian en las 3 muestras.

Alargamiento y resistencia a la ruptura: el alargamiento y la resistencia a la ruptura se miden en tracción con la ayuda de un dinamómetro Zwick Z010 en las muestras de tipo IFC. El alargamiento de las muestras se mide a partir del desplazamiento de las transversas. La velocidad de tracción es de 50 mm/min. Las propiedades mecánicas de las composiciones se evalúan antes y después de la inmersión en el aceite. Una tasa de retención en alargamiento y en resistencia a la ruptura después del envejecimiento se calcula según la fórmula 3:

$$(3) \text{ Tasa de retención} = [X_{t=3j} / X_{t=0}] \times 100$$

en donde $X_{t=3j}$ es el alargamiento o la tensión a la ruptura de la muestra después de 3 días de envejecimiento y $X_{t=0}$ es el alargamiento o la tensión a la ruptura de la muestra antes del envejecimiento.

Para cada formulación, las propiedades mecánicas antes y después del envejecimiento se promedian con 3 muestras. Las muestras sirven para la medida de propiedades mecánicas después del envejecimiento en el aceite y son las mismas sobre las cuales se practican las medidas dimensionales y de aumento de masa.

Análisis de la morfología: la morfología de los materiales se examina en las bandas extrudidas por microscopía electrónica de transmisión a partir de cortes ultrafinos realizados a -100°C y perpendicularmente al sentido de la extrusión. Los cortes se sumergen en una solución de ácido fosfotúngstico con 2% de aditivo de alcohol benzílico para densificar esencialmente la fase poliamida del material.

Para revelar la ventaja EVOH de la composición, los cortes se exponen durante 30 segundos a los vapores del tetraóxido de rutenio.

Realización de las películas para la medida de permeabilidad: las películas de espesor aproximadamente 100 µm se realizan por extrusión a partir de gránulos con la ayuda de una extrusora de laboratorio de tipo Randcastle RCP 0500.

Permeabilidad al oxígeno: la permeabilidad al oxígeno (OTR se expresa en $\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ pm}^2 / 24\text{h}$) de películas extrudidas preparadas en las condiciones descritas más arriba, se mide a 23°C y 0% de humedad relativa con la ayuda de un permeámetro Systech 8001.

Ejemplos 1 a 8: Comportamiento de la resistencia a los aceites de las composiciones con base en injertos de poliamidas 6 oligómeros y de EVOH

En la tabla 1 más adelante, se reúnen las medidas de comportamiento en resistencia a los aceites de 8 composiciones con injertos en poliamidas 6 oligómero de $M_n = 2.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y de EVOH conformes a la invención (ejemplos 1 a 8) y de 2 composiciones sin EVOH (ejemplos comparativos notables EC1 y EC2).

Tabla 1

Ejemplos	EC1	EC2	1	2	3	4	5	6	7	8
Procedimiento	W30-1	W30-2	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1
Lotader®7500	79	69	59	49	59	49	59	59	49	49
PA6 Mn 2500	20	30	20	20	30	30	30	30	30	30
PA11 Mn 2500										
Soarnol®H4815			20	30	10	20				
Soarnol®A 4412							10		20	
Soamol®AT4403								10		20
Irganox 1098	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Variación dimensional después del envejecimiento	+74%	+62%	+52%	+38%	+29%	+44%	+46%	+45%	+32%	+34%
Aumento en masa después del envejecimiento	+92%	+85%	+62%	+38%	+29%	+49%	+57%	+56%	+35%	+40%
Alargamiento a la ruptura inicial (%)	570	490	510	410	510	550	520	540	480	470
Tasa de retención en el alargamiento a la ruptura	21%	32%	38%	50%	47%	56%	56%	46%	50%	46%
Tensión a la ruptura inicial (MPa)	16	21	21	22	27	25	24	25	26	25
Tasa de retención de la tensión a la ruptura	14%	28%	42%	54%	51%	42%	42%	35%	53%	44%

5 **Ejemplos 9 a 12:** Comportamiento de resistencia a los aceites de composiciones con base en injertos en poliamida 6 oligómeros y de poliamida 6 de alta masa molar y de composiciones con base en injertos en poliamida 11 oligómeros y de poliamida 11 de alta masa molar.

10 En la tabla 2 más abajo, se reúnen los datos de dilatación y de retención de las propiedades mecánicas después del envejecimiento en el aceite de 2 composiciones con injertos en poliamida 6 oligómero que contienen una poliamida 6 de alta masa DOMAMID® 27 (ejemplos 9 y 10), 2 composiciones con injertos en poliamida 11 oligómero que contienen una poliamida 11 de alta masa RILSAN® BMNO TLD (ejemplos 11 y 12), de una composición con injerto poliamida 6 oligómero sin poliamida 6 de alta masa por comparación (ejemplo comparativo EC2) y de una

composición con injerto poliamida 11 oligómero sin poliamida 11 alta masa para comparación (ejemplo comparativo EC3).

Tabla 2

Ejemplos	EC2	9	10	EC3	11	12
Procedimiento	W30-2	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1	W30-1
Lotader® 7500	69	59	49	69	59	49
PA6 (Mn=2500 g.mol ⁻¹)	30	30	30			
PA11 (Mn=2500 g.mol ⁻¹)				30	30	30
DOMAMID® 27		10	20			
RILSAN® BMNO TLD					10	20
Irganox 1098	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Variación dimensional después del envejecimiento	+62%	+51%	+46%	+72%	+47%	+28%
Aumento en masa después del envejecimiento	+85%	+56%	+49%	+107%	+49%	+34%
Alargamiento a la ruptura inicial (%)	490	380	380	450	484	398
Tasa de retención en el alargamiento	32%	30%	33%	33%	42%	58%
Tensión a la ruptura inicial (MPa)	21	20	23	23	30	28
Tasa de retención de la tensión a la ruptura	28%	34%	39%	20%	30%	48%

- 5 **Ejemplo 13 y 14:** Comportamiento de resistencia a los aceites de composiciones con base en injertos en poliamida 11 oligómeros y de EVOH

En la tabla 3 más abajo, se reúnen los datos de dilatación y de retención de las propiedades mecánicas después del envejecimiento en el aceite de 2 composiciones con injerto en poliamida 11 oligómero que contiene el EVOH Soarnol® H4815 (ejemplo 13 y 14) y de una composición con injerto poliamida 11 oligómero sin EVOH para comparación (ejemplo comparativo EC4).

10

Tabla 3

Ejemplos	EC4	13	14
Procedimiento	W30-2	W30-1	W30-1
Lotader® 7500	79	49	49
PA11 (Mn=2500 g.mol ⁻¹)	20	20	30
Soarnol® H4815		30	20
Irganox 1098	0.5	0.5	0.5

(continuación)

Ejemplos	EC4	13	14
Irgafos 168	0.5	0.5	0.5
Variación dimensional después del envejecimiento	+82%	+48%	+36%
Aumento en masa después del envejecimiento	+114%	+53%	+44%
Alargamiento a la ruptura inicial (%)	570	300	380
Tasa de retención en el alargamiento	25%	29%	30%
Tensión a la ruptura inicial (MPa)	15	21	25
Tasa de retención en tensión a la ruptura	13%	41%	37%

Ejemplos 5, 7, 8: Ejemplos de morfología

- 5 La figura 1 muestra clichés de microscopía electrónica en transmisión de formulaciones que corresponden a los ejemplos 5, 7 y 8 cuyas composiciones se indican en la tabla 1 más abajo.

Estos clichés se obtienen después de una marcación de los cortes ultrafinos con tetraóxido de rutenio. Los campos de poliamida aparecen en negro sobre los clichés.

Se constata en estos clichés que no hay macroseparación de la fase del EVOH.

- 10 Contraejemplos 15 a 18. Comportamiento de la resistencia a los aceites y morfología de composiciones con base en injertos en poliamida 6 de alta masa molar y de EVOH.

15 Cuatro composiciones con base en Lotader® 7500, de EVOH (Soarnol® DC3203 y DC 3212) y poliamidas comerciales no oligoméricas (Ultramid® B4 y DOMADID® 24) se preparan por composición con la ayuda de una extrusora de laboratorio de tipo ThermoHaake Rheocord. El Lotader®, el EVOH y la poliamida se premezclan (mezcla manual en saco). La mezcla enseguida se introduce en la zona 1 con la ayuda de un dosificador ponderal de tipo K-TRON K2M-T20.

En la tabla 4 se reúnen los comportamientos de resistencia a los aceites de las 4 composiciones que corresponden a los ejemplos 15 a 18.

- 20 Las pruebas realizadas con estas composiciones que están en matriz Lotader 7500, cuyo punto de fusión es de 85°C, se funden totalmente y se destruyen después de una permanencia de 3 días a 90°C en el aceite.

Tabla 4

Ejemplos	15	16	17	18
Lotader® 7500	50	50	50	50
Ultramid® B4	20	30		
DOMAMID® 24			20	30
Soarnol® DC3203	30	20		
Soarnol® DC3212			30	20

(continuación)

Ejemplos	15	16	17	18
Variación dimensional después del envejecimiento	Muestras destruidas No medibles	Muestras destruidas No medibles	Muestras destruidas No medibles	Muestras destruidas No medibles
Aumento en masa después del envejecimiento	“	“	“	“
Tasa de retención en el alargamiento	0 (No medible)	0 (No medible)	0 (No medible)	0 (No medible)
Tasa de retención de tensión la ruptura	“	“	“	“

5 La figura 2 representa las morfologías obtenidas por microscopía electrónica en transmisión de las composiciones que corresponden a los ejemplos 16 y 18 descritos más arriba.

En las composiciones de los ejemplos 16 y 18 la fase poliamida 6 aparece en negro y los nódulos de EVOH aparecen ligeramente grisáceos. La barra de escala corresponde a 1 micrómetro.

Ejemplo 17: Comportamiento en permeabilidad al oxígeno de las composiciones con base en injertos en poliamida 6 oligómeros y de EVOH.

10 En la tabla 5 más abajo, se reúnen los datos de permeabilidad al oxígeno de una composición según la invención con base en Lotader® 3210, de poliamida 6 (M_n 2500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y de Soarnol® H4815 (ejemplo 19) y de una composición sin EVOH en comparación (ejemplo comparativo notable EC5).

Tabla 5

Ejemplo	EC5	19
Lotader® 3210	79	59
PA6 ($M_n = 2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20	20
Soarnol® H4815		20
Irganox 1098	0.5	0.5
Irgafos 168	0.5	0.5
Permeabilidad al oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot 100\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)	1625 ± 59	77 ± 1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición termoplástica flexible con alto contenido termomecánico y resistente al envejecimiento en aceite, que comprende un copolímero injertado con bloques de poliamidas constituido a partir de un tronco de poliolefina y de al menos un injerto de poliamida en la cual:
- los injertos son unidos al tronco por los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida que tiene un extremo amina o un extremo ácido carboxílico,
 - los restos del monómero insaturado (X) se fijan en el tronco por injerto o copolimerización desde su doble unión,
- caracterizada porque comprende:
- 10 - de 40 a 90% en peso del tronco en poliolefina que comprende el monómero insaturado (X),
 - de 5 a 40% , preferiblemente de 15 a 30%, en peso de injertos en poliamida, y
 - de 5 a 40% , preferiblemente de 10 a 30%, en peso de al menos un polímero escogido entre un copolímero etileno/acetato de vinilo saponificado y una poliamida.
- 15 2. Composición termoplástica según la reivindicación 1, caracterizada porque los injertos en poliamida tienen una masa molar comprendida entre 1.000 y 5.000 g.mol⁻¹, preferiblemente comprendida entre 2.000 y 3.000 g.mol⁻¹.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la poliamida de los injertos es una poliamida monofuncional; preferiblemente escogida entre poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, copolímero 6/11 y copolímero 6/12.
- 20 4. Composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la poliamida es de masa molar superior o igual a 10.000 g.mol⁻¹.
5. Composición termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la poliamida es de la misma naturaleza química que la poliamida de los injertos.
6. Composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el monómero insaturado (X) se escoge entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado.
- 25 7. Composición termoplástica según la reivindicación 6, caracterizada porque el tronco en poliolefina en la cual se fija el monómero insaturado (X) se escoge entre copolímero etileno/anhídrido maléico, terpolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maléico y terpolímero etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo.
- 30 8. Composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque hay al menos 1,3 monómero insaturado (X) fijado en el tronco en poliolefina.
9. Composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el copolímero etileno/acetato de vinilo saponificado, tiene un contenido en etileno comprendido entre 20 y 60% en moles, preferiblemente entre 29 y 48% en moles, y un índice de fluidez (MFI) comprendido entre 2 y 30 g/10 mn (medido a 210°C bajo 2,16 kg).
- 35 10. Composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende además aditivos antioxidantes y/o estabilizantes térmicos.
11. Utilización de la composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de piezas, preferiblemente por extrusión o inyección, particularmente para la industria de automoción, en particular de piezas dispuestas "bajo el capó del motor".

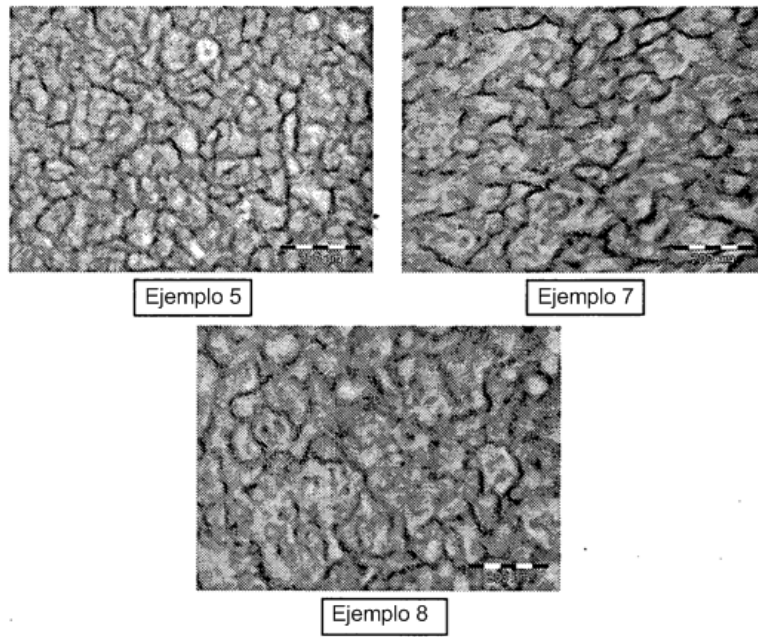


Figura 1.: Clichés de microscopía electrónica de transmisión de los ejemplos 5, 7 y 8 obtenidos después de una marcación con tetraóxido de rutenio. La fase poliamida 6 aparece en negro. La barra de escala corresponde a 200 nanómetros.

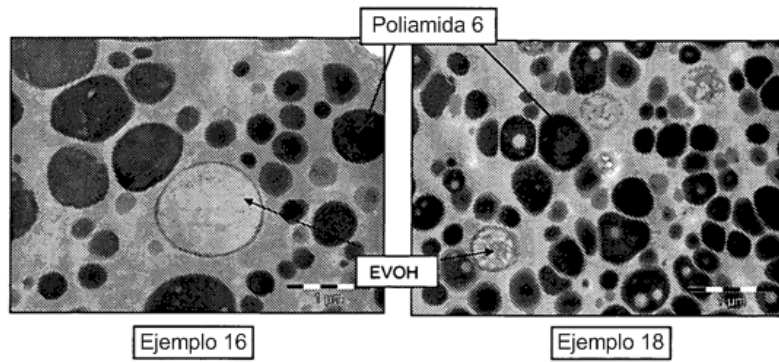


Figura 2: Clichés de microscopía electrónica de transmisión de los ejemplos 16 y 18 obtenidos después de un tratamiento con ácido fosfotúngstico de los cortes ultrafinos.