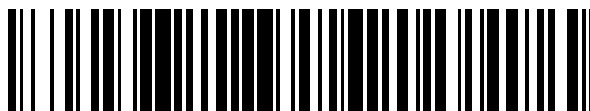


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 262**

51 Int. Cl.:

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2008** **E 08806136 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012** **EP 2167556**

54 Título: **Mezcla de copolímeros injertados en bloques de poliamida y de elastómeros formulados con un sistema de reticulación o vulcanización**

30 Prioridad:

02.07.2007 FR 0756230

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

14.03.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**HERT, MARIUS y
JOUSSET, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 398 262 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

Mezcla de copolímeros injertados en bloques de poliamida y de elastómeros formulados con un sistema de reticulación o vulcanización.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a las mezclas de copolímeros injertados en bloques de poliamida y de elastómeros insaturados que se han formulado con un sistema de reticulación o vulcanización y, de forma clásica, con unos plastificantes, unas cargas y otros aditivos habituales.

10 La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos correspondientes mediante la reticulación o vulcanización dinámica de un elastómero de este tipo formulado en dicho copolímero injertado en bloques de poliamida.

Esta se refiere a las composiciones de elastómeros termoplásticos obtenidas de este modo, a sus usos para la fabricación de artículos acabados en particular mediante las técnicas de extrusión, de inyección-moldeo y de moldeo por compresión, así como a los productos acabados que se obtienen de este modo.

15 Los elastómeros termoplásticos con propiedades gomosas más conocidos se obtienen de un procedimiento de vulcanización dinámica de un elastómero formulado -como un elastómero etileno-propileno-dieno (EPDM) formulado- en una matriz por lo general de tipo poliolefina-polipropileno (PP) en particular o también polietileno (PE).

En dicho procedimiento, se mezcla el termoplástico, como el PP o el PE, con un elastómero, como el EPDM, formulado con un sistema de vulcanización y se reticula este elastómero durante la fase de mezclado.

20 Los productos que se obtienen se denominan « termoplásticos vulcanizados » (TPV) y están constituidos por una matriz termoplástica que recubre unas partículas de caucho del tamaño de algunos micrones y la fase caucho puede ser mayoritaria (hasta un 85 % en peso). Estos se pueden aplicar como unos termoplásticos mediante su extrusión o inyección presentando al mismo tiempo las propiedades de la fase caucho, esto es una baja deformación remanente a la compresión o a la tracción.

25 No obstante, esas aleaciones presentan los límites termodinámicos inherentes a los polímeros termoplásticos utilizados en la matriz y para los termoplásticos vulcanizados (TPV) con matriz PP y elastómero EPDM, la temperatura límite de uso impuesta por el PP es de 130 °C. Por otra parte, el módulo de flexión y la dureza elevada del PP conducen a unas aleaciones cuya dureza es más bien elevada.

30 La solicitud internacional PCT WO 02/28959 A1 describe unos copolímeros injertados en bloques de poliamida y sus mezclas con unas poliolefinas flexibles con un módulo de elasticidad en flexión inferior a 150 MPa. Esas mezclas flexibles con un pequeño módulo no presentan la elasticidad del caucho a 70 °C y más ya que la poliolefina de la mezcla es semicristalina con un punto de fusión entre 60 °C y 100 °C.

35 Se ha descubierto que esos copolímeros en bloques de poliamida se organizan en estructuras a escala nanométrica, lo que les confiere unas propiedades de resistencia termo-mecánica excepcionales. Esta resistencia termo-mecánica se traduce en un módulo de elasticidad prácticamente constante en un rango de temperatura que va de 100 °C a 180 °C.

40 Las poliolefinas injertadas en bloques de poliamida, que se obtienen en particular de la técnica de injertado de poliamidas monoaminas sobre el anhídrido maleico de un terpolímero de tipo etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico, son unos termoplásticos flexibles de alta resistencia termomecánica. Estos presentan un módulo de elasticidad en flexión relativamente elevado, siendo en particular inferior a 200 MPa y superior a 50 MPa, y un módulo elástico dinámico medido a 150 °C comprendido entre 0,5 MPa y 10 MPa. Ese módulo es relativamente constante en un amplio rango de temperatura que va de 100 a 180 °C, dicho de otro modo comprendido entre el punto de fusión del terpolímero etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico (80-100 °C) y el de la poliamida (180-220 °C) en el ejemplo citado.

45 Esos copolímeros en bloques de poliamida no son, sin embargo, elastómeros ya que presentan una baja elasticidad remanente a la compresión más allá de 80 °C. Puede decirse que no presentan la elasticidad del caucho expresada en porcentaje de deformación remanente a la compresión (DCR). Un elastómero termoplástico tiene una DRC tradicionalmente inferior al 50 %, e incluso al 30 %, mientras que las poliolefinas injertadas en bloques de poliamida tienen una DRC tradicionalmente de entre el 60 y el 80 %.

50 La patente US 4 130 535 describe unas aleaciones a base de entre un 25 y un 75 % de polímeros termoplásticos y de entre un 75 y un 25 % de cauchos olefínicos formulados con unos plastificantes y totalmente reticulados. El

polímero termoplástico es polipropileno.

La patente EP 384 822 describe unas composiciones a base de copolímeros del etileno y de alfa-olefinas y de cauchos a base de polinorborneno plastificado y reticulado con una dureza Shore A que no pasa de 65 gracias a la capacidad de plastificación del polinorborneno y a la elección del polímero termoplástico entre los copolímeros del etileno que no supera los 130 °C como punto de fusión. Esas aleaciones tienen unas deformaciones remanentes a la compresión, medidas a 70 °C, inferiores al 45 %.

La solicitud de patente europea EP 1672027 describe una composición de polímero termoplástico obtenida mediante la mezcla de un caucho en el cual una fracción de gel del 30 % en peso o más se dispersa de modo uniforme en un polímero a base de poliamida y/o a base de poliéster, y mediante la reticulación dinámica del caucho. Este tipo de polímeros termoplásticos sobre una base poliamida o poliéster tienen los inconvenientes de no presentar una buena resistencia a la hidrólisis y a las sales, y de no presentar unas bajas durezas Shore A.

La presente invención tiene como objetivo proponer una aleación de tipo TPV que presenta unas propiedades mejoradas con respecto a los sistemas conocidos sin por ello sacrificar las buenas propiedades de estos. Así pues, con respecto a los sistemas conocidos sobre una base de polipropileno, se busca en particular una mejor resistencia a la temperatura sabiendo que el polipropileno pierde sus propiedades entorno a los 134-140 °C, la posibilidad de acceder a unas durezas más bajas y la posibilidad de adherirse a otros materiales, en particular la poliamida. Con respecto a los sistemas conocidos a base de poliamida, se busca en particular una mejor resistencia a la hidrólisis y a las sales, como el cloruro de cinc, y la posibilidad de acceder a unas durezas más bajas.

Esos objetivos se consiguen de acuerdo con la invención gracias a la utilización de una base de termoplástico flexible de baja resistencia térmica, no perdiendo sus propiedades hasta los 170-180 °C, y formando una fase continua que todavía contiene unos grupos funcionales libres, como unos grupos anhídrido maleico libres, favoreciendo de este modo la adherencia del TPV resultante sobre materiales como la poliamida o los metales. Los TPV de la presente invención son útiles para realizar unos artículos con buenas propiedades elásticas en un amplio rango de temperatura que va de -40 °C a 160 °C.

La realización de aleaciones TPV con matriz de copolímero injertado en bloques de poliamida de acuerdo con la presente invención permite realizar objetos elásticos, flexibles, de baja dureza, que presentan unas temperaturas de uso más elevadas que las TPV con matriz de poliolefina.

La presente invención tiene, por lo tanto, en primer lugar por objeto una mezcla que comprende, para 100 partes en peso:

- (A) entre 10 y 90 partes en peso de al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida, estando constituido dicho copolímero por un tronco de poliolefina y por, de media, al menos 1,3 injertos de poliamida sobre dicho tronco y con una organización nanoestructurada, donde dichos injertos están enlazados al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina; y
- los restos de dicho monómero insaturado (X) fijándose sobre el tronco mediante injertado o copolimerización desde su doble enlace,
- dicho constituyente (A) pudiendo igualmente comprender al menos una poliolefina no injertada en una proporción tal que la organización nanoestructurada de dicho componente (A) no se pierda; y
- (B) entre 90 y 10 partes en peso de una formulación de al menos un elastómero con unos enlaces dobles insaturados y capaz de reaccionar con un agente de reticulación o de vulcanización, incluyendo dicha formulación un sistema de reticulación o de vulcanización de dicho o de dichos elastómeros, al menos un plastificante y los aditivos habituales en las formulaciones de elastómeros.

La proporción del constituyente (A) es, en particular, de entre 15 y 75 partes en peso para respectivamente entre 85 y 25 partes en peso del constituyente (B).

La proporción del constituyente (A) puede ser de manera ventajosa de entre 20 y 50 partes en peso para respectivamente entre 80 y 50 partes en peso del constituyente (B).

Constituyente A

El constituyente (A) consiste en al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida que es tal y como se describe en la solicitud internacional PCT WO 02/28959 y que se puede obtener mediante la reacción de una poliamida de extremo amina con los restos de un monómero insaturado X fijado mediante su injertado o copolimerización sobre un tronco de poliolefina. Un copolímero injertado de este tipo es un termoplástico flexible con una alta resistencia termomecánica.

El monómero X puede ser, por ejemplo, un epóxido insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

Algunos ejemplos de epóxidos insaturados son, por ejemplo:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos como el alil glicidil éter, el vinil glicidil éter, el maleato de glicidilo y el itaconato de glicidilo, el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo; y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos, como el 2-ciclohexeno 1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y el endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

Algunos ejemplos de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados son, en particular, los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y metil-biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se utiliza de manera ventajosa el anhídrido maleico. No se saldrá del marco de la invención al sustituir todo o parte del anhídrido por un ácido carboxílico insaturado, como, por ejemplo, el ácido (met)acrílico.

En lo que se refiere al tronco de poliolefina, se define una poliolefina como un homopolímero o copolímero de alfa-olefinas o de diolefinas, como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A título ilustrativo, se pueden citar:

- los homopolímeros y copolímeros del etileno, en particular el polietileno de baja densidad (LPDE), polietileno de alta densidad (HPDE), el polietileno de baja densidad lineal (LLPDE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y los polietilenos obtenidos mediante la catálisis de metaloceno, descritos por ejemplo en la solicitud internacional PTC citada más arriba; los copolímeros del etileno con al menos una alfa-olefina, por ejemplo una alfa-olefina en C₃-C₈, como los copolímeros etileno/propileno, los elastómeros etileno-propileno (EPR) y los elastómeros etileno/ propileno/dieno (EPDM); los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como los ésteres del ácido (met)acrílico y de los alcoholes en C₁-C₈, por ejemplo el acrilato de metilo, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados como el acetato de vinilo, la proporción comonómero pudiendo alcanzar un 40% en peso;
- los homopolímeros y copolímeros del propileno;
- los copolímeros en bloques de estireno / etileno-buteno / estireno (SEBS), estireno / butadieno / estireno (SBS), estireno / isopreno / estireno (SIS), estireno / etileno-propileno / estireno (SEPS).

De manera ventajosa, los troncos de poliolefina sobre los cuales se enlazan los restos de X son unos polietilenos injertados con X o unos copolímeros del etileno y de X que se obtienen, por ejemplo, mediante la polimerización con radicales.

En lo que se refiere a los polietilenos sobre los que se injerta X, se entiende por polietileno los homo- o copolímeros.

Como comonómeros que se utilizan en la constitución de esos copolímeros, se pueden citar:

- las alfa-olefinas, de manera ventajosa aquellas que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono, siendo algunos ejemplos de estas alfa-olefinas el propileno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 3-metil-1-buteno, el 1-hexeno, el 4-metil-1-penteno, el 3-metil-1-penteno, el 1-octeno, el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno, el 1-eicoceno, el 1-dococeno, el 1-tetracoceno, el 1-hexacoceno, el 1-octacoceno y el 1-triaconteno; esas alfa-olefinas se pueden utilizar solas o en mezclas de dos o de más de dos;
- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo, los alquilos que pueden tener hasta 24 átomos de carbono, siendo algunos ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo, en particular, 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 como, por ejemplo, el acetato o el propionato de vinilo;
- los dienos como, por ejemplo, el 1,4-hexadieno.

El polietileno puede comprender varios de los comonómeros anteriores.

De manera ventajosa, el polímero, que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende al menos un 50 % y, de preferencia, más de un 75 % (en moles) de etileno; su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98 g/cm³. El MFI (índice de fluidez a 190 °C, 2,16 kg) está comprendido de manera ventajosa entre 5 et 100 g/10 min.

A título de ejemplo de polietilenos, se pueden citar:

- el polietileno de baja densidad (LPDE);
- el polietileno de alta densidad (HDPE);
- el polietileno lineal de baja densidad (LLPDE);

- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE);
- el polietileno obtenido mediante la catálisis de metaloceno;
- los elastómeros EPR (etileno - propileno - goma);
- los elastómeros EPDM (etileno - propileno - dieno);
- 5 - las mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM; y
- los copolímeros etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta un 60 % y, de preferencia, entre un 2 y un 40% en peso de (met)acrilato.

El injertado es una operación conocida en sí misma.

- 10 En lo que se refiere a los copolímeros del etileno y de X, es decir aquellos en los que X no está injertado, se trata de unos copolímeros del etileno, de X y eventualmente de otro monómero que se puede seleccionar entre los comonomeros que se han citado más arriba para los copolímeros del etileno destinados a injertarse.

- 15 Se utilizan de manera ventajosa los copolímeros etileno-anhídrido maleico y etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico. Esos copolímeros comprenden de manera ventajosa entre un 0,2 y un 10% en peso de anhídrido maleico, entre un 0 y un 40 % y, de preferencia, entre un 5 y un 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 ya se han descrito con anterioridad. La temperatura de fusión está comprendida entre 60 et 100°C.

De manera ventajosa, de media hay al menos 1,3 moles de X por cadena enlazados sobre el tronco de poliolefina, y, de preferencia, entre 1,3 y 10 y, mejor aun, entre 1,3 y 7. El experto en la materia puede determinar con facilidad mediante análisis IRTF el número de esos moles X.

- 20 En lo que se refiere a la poliamida con extremo amina, se entiende por poliamida los productos de condensación:

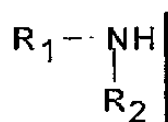
- de uno o varios aminoácidos, como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico;
- de uno o varios lactamos, como el caprolactamo, el oenanolactamo y el laurilactamo;
- 25 - de una o varias sales o mezclas de diaminas, como la hexametilenodiamina, la dodecametilenodiamina, la metaxililenodiamina, el bis-p-aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina con diácidos, como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, acelaico, subérico, sébacico y dodecanodicarboxílico;
- o unas mezclas de varios monómeros, lo que conduce a unas copoliamidas.

- 30 Se pueden utilizar unas mezclas de poliamidas o unas copoliamidas. Se utilizan de manera ventajosa la PA 6, la PA 11, la PA 12, la copoliamida con motivos 6 y motivos 11 (PA 6/11), la copoliamida con motivos 6 y motivos 12 (PA 6/12), y la copoliamida a base de caprolactamo, hexametilenodiamina y ácido adípico (PA 6/6-6). La ventaja de las copoliamidas es que de este modo se puede seleccionar la temperatura de fusión de los injertos.

De manera ventajosa, los injertos son unos homopolímeros constituidos por restos de caprolactamo, de ácido amino-11-undecanoico o de dodecalactamo o unas copoliamidas constituidas por restos seleccionados entre al menos dos de los tres monómeros anteriores.

- 35 El grado de polimerización puede variar en amplias proporciones; según su valor, es una poliamida o un oligómero de poliamida. De aquí en adelante en el texto, se utilizarán indistintamente las dos expresiones para los injertos. [

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



en la cual:

- 40 - R_1 es el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 22 átomos de carbono;
- R_2 es un grupo que tiene 22 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 limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina, la estearilamina o la oleilamina.

De manera ventajosa, los injertos (poliamida con extremo amina) tienen una masa molar media en peso inferior a

5.000 g/mol, estando comprendida, por ejemplo, entre 1.000 y 5.000 g/mol y, de preferencia, entre 2.000 y 4.000 g/mol.

De manera aun más preferente, los injertos (poliamida con extremo amina) tienen una masa molar media en número inferior o igual a 5.000 g/mol, estando comprendida, por ejemplo, entre 1.000 y 5.000 g/mol y, de preferencia, entre 2.000 y 4.000 g/mol.

Los monómeros amino-ácidos o lactamos preferentes para la síntesis del oligómero monoaminado de acuerdo con la invención se seleccionan entre el caprolactamo, el ácido amino-11-undecanoico o el dodecalactamo. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferentes son la laurilamina, la estearilamina y la oleilamina. La policondensación definida con anterioridad se lleva a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales conocidos, por ejemplo a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300 °C, al vacío o en atmósfera inerte, con agitación de la mezcla reactiva. La longitud de cadena media del oligómero viene determinada por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o el lactamo y el limitador monofuncional de polimerización. Para el cálculo de la longitud de cadena media, se cuenta habitualmente una molécula de limitador de cadena por una cadena de oligómero.

La adición del oligómero monoaminado de poliamida sobre el tronco de poliolefina que contiene X se lleva a cabo mediante la reacción de una función amina del oligómero con X. De manera ventajosa, X lleva una función anhídrido o ácido, y de este modo se crean unos enlaces amida o imida.

Se realiza la adición del oligómero con extremo amina sobre el tronco de poliolefina que contiene X, de preferencia en su estado fundido. De este modo se puede, en una extrusora, mezclar el oligómero y el tronco a una temperatura por lo general comprendida entre 230 y 250°C. El tiempo de permanencia medio del material fundido dentro de la extrusora puede estar comprendido entre 1 y 3 minutos. El rendimiento de esta adición se evalúa mediante la extracción selectiva de los oligómeros de poliamida libres, es decir aquellos que no han reaccionado para formar el copolímero injertado en bloques de poliamida final.

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

Los copolímeros injertados en bloques de poliamida de la presente invención se caracterizan por una organización nanoestructurada. En esos copolímeros, una organización nano-estructurada se define por unas láminas de poliamida con un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros, o bien también por un módulo de elasticidad medido mediante análisis termomecánico con una frecuencia de 1 Hz en un reómetro de corte dinámico del tipo Rheometrics superior a 0,5 MPa en el centro del intervalo comprendido entre las temperaturas de fusión del tronco de poliolefina y del injerto de poliamida respectivamente, cuando la temperatura de fusión del tronco de poliolefina es inferior en al menos 40 °C a la del injerto de poliamida.

El experto en la materia puede medir el espesor de las láminas de poliamida de manera ventajosa con la conocida técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión y un programa estándar de tratamiento de imágenes.

También se puede mencionar que solo una parte de la fase de matriz termoplástica (constituyente (A)) puede estar constituida por una poliolefina no injertada, seleccionada entre las poliolefinas que se han indicado con anterioridad.

Se pueden citar las siguientes poliolefinas no injertadas:

- los homopolímeros y copolímeros del etileno, en particular el polietileno de baja densidad (LPDE), el polietileno de alta densidad (HPDE), el polietileno de baja densidad lineal (LLPDE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y los polietilenos obtenidos mediante la catálisis de metaloceno, que se describen por ejemplo en la solicitud internacional PCT ya mencionada; los copolímeros del etileno con al menos una alfa-olefina, por ejemplo una alfa-olefina en C₃-C₈, como los copolímeros etileno/propileno, los elastómeros etileno-propileno (EPR) y los elastómeros etileno/ propileno/dieno (EPDM); los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como los ésteres del ácido (met)acrílico y de los alcoholes en C₁-C₈, por ejemplo el acrilato de metilo, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados como el acetato de vinilo, la proporción de comonomero pudiendo alcanzar hasta un 40 % en peso;
- los homopolímeros y copolímeros del propileno;
- los copolímeros en bloques de estireno / etileno-buteno / estireno (SEBS), estireno / butadieno / estireno (SBS), estireno / isopreno / estireno (SIS), estireno / etileno-propileno / estireno (SEPS);
- los polímeros de olefinas, como el etileno y el propileno, copolimerizados o funcionalizados con monómeros reactivos, en particular pero sin que sea excluyente, con el anhídrido maleico.

El copolímero injertado en bloques de poliamida puede representar de manera ventajosa más de un 50% en peso

del constituyente (A) con el objetivo de que esa mezcla de termoplásticos mantenga una organización nanoestructurada de láminas de poliamida con un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros.

5 La poliolefina del tronco del polímero injertado del constituyente (A) o que se utiliza en la composición del constituyente (A) se puede seleccionar de este modo entre los homopolímeros del etileno, los homopolímeros del propileno, los copolímeros del etileno con las alfa-olefinas en C₃-C₈, con los ésteres del ácido (met)acrílico y de alcoholes en C₁-C₈ y con el acetato de vinilo.

De acuerdo con un modo de realización particular, el copolímero injertado en bloques de poliamida se puede presentar en forma de sus percursoros formados por la mezcla del tronco poliolefínico + injertos de poliamida con extremo amina.

10 En ese caso, el copolímero injertado (A) se fabrica *in situ* mediante la mezcla del tronco poliolefínico y de unos injertos con extremo amina, la mezcla final debiendo dar un TPV con matriz nanoestructurada.

Constituyente B

15 El constituyente (B) está constituido por 100 partes en peso de un elastómero reticulable y por un determinado número de aditivos cuyo contenido está expresado en partes por cien partes de elastómero (pcr). Esos aditivos se incorporan al elastómero a una temperatura lo suficientemente baja como para no reticular el elastómero, tradicionalmente inferiores a 100 °C, sobre unos mezcladores tan conocidos en la industria del caucho como los mezcladores Banbury y los mezcladores de cilindros.

El elastómero insaturado se selecciona, en particular, entre:

- los terpolímeros del etileno, del propileno y de un dieno (EPDM);
- 20 - los elastómeros a base de butadieno, natural (NR) o sintético, y los copolímeros estireno-butadieno (SBR);
- los copolímeros del butadieno con acrilonitrilo (NBR);
- los copolímeros del butadieno con acrilonitrilo parcialmente hidrogenados (HNBR);
- los elastómeros a base de isopreno (IR);
- 25 - los elastómeros acrílicos como los copolímeros de ésteres acrílicos que tienen una fracción reactiva ácido o epoxi, como los copolímeros del acrilato de metilo o de butilo con el ácido acrílico o el metacrilato de glicidilo (ACR).

30 El sistema de reticulación o de vulcanización se adapta al tipo de elastómero utilizado. Se selecciona, en particular, entre los agentes de vulcanización a base de azufre, de peróxido, de resina fenólica, de compuestos azoico, maleimido, quinoico y uretano para los elastómeros diénicos; entre los agentes a base de aminas multifuncionales, como el carbamato de hexametenodiamina o de diisocianatos para los elastómeros acrílicos que tienen unos grupos ácido; o entre los agentes a base de sales de amonio, o el 2-metilimidazol o las moléculas ácidas multifuncionales, para los elastómeros acrílicos con grupo epóxido.

Las proporciones del sistema de reticulación o de vulcanización son las proporciones habituales que el experto en la materia conoce para obtener la reticulación o vulcanización casi completa de la fase de elastómero.

35 El sistema de reticulación o de vulcanización representa, en particular, entre 1 y 20 pcr del constituyente (B).

El o los plastificantes representan tradicionalmente entre 5 y 200 pcr del constituyente (B) y se seleccionan, en particular, entre los aceites constituidos por mezclas de hidrocarburos alifáticos, nafténicos o aromáticos para los elastómeros diénicos con dobles enlaces insaturados, los aceites polares a base de ésteres de ácido ftálico para los elastómeros acrílicos.

40 Los aditivos habituales se seleccionan por lo general entre las cargas minerales en polvo, como los óxidos de zinc, de titanio, los negros de carbono, los caolines y las sílices, los pigmentos, los agentes de acoplamiento, los agentes conservadores, los aditivos de aplicación como los estearatos o las ceras, y representan, en particular, entre un 10 y un 150 pcr del constituyente (B).

45 La presente invención también tiene por objeto una composición termoplástica reticulada o vulcanizada caracterizada por el hecho de que está formada por la mezcla tal y como se ha definido con anterioridad, en la cual el elastómero del constituyente (B) se ha reticulado o vulcanizado durante la fase de mezclado con el constituyente (A).

50 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de la composición tal y como se ha definido con anterioridad, caracterizada por el hecho de que se mezcla la formulación del constituyente (B) con el constituyente (A) a una temperatura suficiente y durante un intervalo de tiempo suficiente como para reticular o

vulcanizar el elastómero du constituyente (B). Un procedimiento de este tipo se denomina « procedimiento de reticulación o vulcanización dinámica ». El mezclado se puede llevar a cabo en un aparato convencional como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Brabender, un mezclador Rhéocord o una extrusora, a una temperatura comprendida entre 150°C y 240°C aproximadamente durante un intervalo comprendido entre 3 y 15 minutos aproximadamente, siendo este intervalo más largo cuanto más elevada es la temperatura.

La presente invención se refiere, por último, a un artículo acabado del cual al menos uno de los constituyentes se obtiene a partir de la composición tal y como se ha definido con anterioridad o se obtiene mediante el procedimiento tal y como se ha definido con anterioridad mediante las técnicas de aplicación habituales de materiales plásticos como, de forma no excluyente, mediante extrusión o co-extrusión, extrusión-recubrimiento, inyección-moldeo, moldeo mediante compresión, calandrado, depósito sobre cable, depósito de polvos tras su triturado incluido el realizado de acuerdo con los procedimientos de pulverización electrostática, de inmersión en lecho fluidificado, de creación de prototipos por láser, de moldeo rotacional o de « slush molding », siendo conocido este último procedimiento por el experto en la materia y designando un procedimiento de moldeo mediante el flujo libre de polvo sobre un molde caliente, en particular para la preparación de « pieles » para tableros de a bordo, paneles de puertas o consolas.

Dicho artículo puede ser, por lo tanto, de un único material o de varios materiales, y puede consistir por ejemplo en un adhesivo o un ligante de adherencia, un revestimiento, una película, una placa o una tubería flexible monocapa o multicapa, una junta para las industrias de la construcción y del automóvil, un fuelle de protección para la industria del automóvil, un artículo inyectado de un único material o de varios materiales.

La composición de acuerdo con la invención también puede estar asociada, en particular pero no de forma excluyente, en los artículos que se han citado con anterioridad de acuerdo con la invención a otros materiales polímeros como poliamidas, poliolefinas o incluso metales, vidrio.

Los artículos se pueden utilizar en aplicaciones diversas, algunos ejemplos de las cuales se dan a continuación sin limitar por ello el alcance de la invención: canalización para el transporte de carburante o de fluidos de refrigeración, cables eléctricos, vainas para el paso de cables, adhesivos, capas o revestimientos de protección térmica, juntas para las industrias de la construcción y del automóvil, fuelles de protección para la industria del automóvil.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. En estos ejemplos, las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 (Comparativo)

La referencia es un elastómero termoplástico constituido por un 35 % de un polipropileno con un MFI igual a 2 g/10 min (a 230° bajo 2,16 kg) (A1) y por un 65 % de un EPDM formulado (B1), reticulado con un sistema a base de resina fenólica y que comprende 150 pcr de aceite alifático.

Composición de (B1)

EPDM	100 pcr
Agente de reticulación polifenólico con un grado de polimerización comprendido entre 4 y 5	12 pcr
Acelerador óxido de cinc	12 pcr
Plastificante alifático	150 pcr
Caolín	40 pcr
Pigmento óxido de titanio	10 pcr

Este elastómero termoplástico presenta una dureza Shore A de 65 y un índice de compresión (deformación remanente a la compresión) medido a 80 °C del 35 %.

Su resistencia a la deformación a 150 °C sobre un barrote inyectado sometido a una tensión de $4,9 \times 10^4$ Pa (0,5 kg/cm²) ya no se puede medir ya que las probetas se rompen rápidamente.

Su módulo de elasticidad a 150 °C, medido con un reómetro de corte dinámico del tipo Rheometrics a una frecuencia de 1 Hz, es superior a 0,1 MPa.

Ejemplo 2

Hemos realizado en una amasadora Brabender girando a 80 rpm durante 8 minutos y regulada a 180 °C una aleación constituida por un 35 % en peso de un copolímero injertado en bloques de poliamida (A2) y por un 65 % en peso de un elastómero EPDM formulado (B1) del ejemplo comparativo 1 que contiene un sistema de reticulación sobre una base de resina fenólica y 150 pcr de aceite alifático.

El elastómero termoplástico obtenido presenta una dureza Shore A de 55 y un índice de compresión a 80 °C del 38 %.

Su resistencia a la deformación a 150 °C sobre un barrote inyectado sometido a una tensión de $4,9 \times 10^4$ Pa (0,5 kg/cm²), es de un 25 % al cabo de 15 minutos.

- 5 El módulo de elasticidad de esta composición, medido con un reómetro de corte dinámico del tipo Rheometrics a una frecuencia de 1 Hz, es superior a 1 MPa.

Composición de (A2): Polímero injertado en bloques de PA

- 10 El copolímero en bloques de PA (A2) se ha realizado de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento WO 02/28959 y está constituido por un 80 % de un terpolímero etileno/acrilato de etilo/anhídrido maleico con un contenido en peso (80/17/3) y por un 20 % de injertos de poliamida 6 con una masa molecular media en peso de 3.000 g/mol.

Ejemplo 3 (Comparativo)

- 15 Hemos realizado en una co-amasadora Buss de 40 mm de diámetro, equipada con una extrusora de granulación que tiene un perfil térmico entre 160 °C y 250 °C una aleación constituida por un 60 % en peso de una poliamida 6 de alta viscosidad para la extrusión (A3) y de un 40 % en peso de un elastómero acrílico formulado (B3).

B3 está constituido por un copolímero en acrilato de butilo que comprende unas funciones ácido para la reticulación que se formula en una amasadora Brabender regulada a 80 °C con 5 pcr de carbamato de hexametileno diamina.

Este elastómero termoplástico presenta una dureza Shore D de 60.

A continuación se extrude en forma de un tubo de 18/20 mm de diámetro.

- 20 A continuación se somete a ese tubo a una prueba que se practica en el mundo del automóvil para probar su resistencia en un medio agresivo:

Se curva a 180° por el método FIAT 9.0213701, siendo el radio de curvado igual a aproximadamente 5 veces el diámetro exterior del tubo, y se sumerge parcialmente a 23 °C en una solución acuosa de cloruro de cinc al 50 % en peso.

- 25 Al cabo de 200 horas comprobamos que las probetas se han roto ya que el PA6 de la composición no resiste a la fisura por tensión (« stress-cracking ») en ese medio.

Ejemplo 4

- 30 Hemos realizado en una co-amasadora Buss de 40 mm de diámetro, equipada con una extrusora de granulación que tiene un perfil térmico entre 160 °C y 250 °C, una aleación constituida por un 60 % en peso de un copolímero injertado en bloques de poliamida (A2) del ejemplo 2 y de un 40 % en peso de un elastómero acrílico formulado (B3) del ejemplo 3.

Este elastómero termoplástico presenta una dureza Shore D de 25.

A continuación se extrude en forma de un tubo de 18/20 mm de diámetro y se somete a la prueba del ejemplo 3.

Ese tubo no se rompe en esta prueba.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende por 100 partes en peso:

(A) entre 10 y 90 partes en peso de al menos un copolímero injertado en bloques de poliamida, estando constituido dicho copolímero por un tronco de poliolefina y por, de media, al menos 1,3 injertos de poliamida sobre dicho tronco y con una organización nanoestructurada, donde dichos injertos están enlazados al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) que tiene una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina; y los restos de dicho monómero insaturado (X) fijándose sobre el tronco mediante injertado o copolimerización desde su doble enlace, dicho constituyente (A) pudiendo igualmente comprender al menos una poliolefina no injertada en una proporción tal que la organización nanoestructurada de dicho componente (A) no se pierda; y (B) entre 90 y 10 partes en peso de una formulación de al menos un elastómero con unos enlaces dobles insaturados y capaz de reaccionar con un agente de reticulación o de vulcanización, incluyendo dicha formulación un sistema de reticulación o de vulcanización de dicho o de dichos elastómeros, al menos un plastificante y los aditivos habituales en las formulaciones de elastómeros.

2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por el hecho de que** X es un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

3. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por el hecho de que** el tronco de poliolefina que contiene X se selecciona entre los copolímeros etileno - anhídrido maleico y etileno - (met)acrilato - anhídrido maleico.

4. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por el hecho de que** hay de media entre 1,3 y 10 moles de X, y en particular entre 1,3 y 7 moles de X, enlazados sobre el tronco de poliolefina del constituyente (A).

5. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por el hecho de que** los injertos son unos homopolímeros constituidos por restos de caprolactamo, de ácido amino-11-undecanoico o de dodecalactamo o por las copoliamidas constituidas por restos seleccionados entre al menos dos de los tres monómeros anteriores.

6. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por el hecho de que** el copolímero en bloques de poliamida presenta una organización nanoestructurada con unas láminas de poliamida de un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros, o con un módulo elástico medido mediante análisis termomecánico a una frecuencia de 1 Hz en un reómetro de corte dinámico del tipo Rheometrics superior a 0,5 MPa en el centro del intervalo comprendido entre las temperaturas de fusión del tronco de poliolefina y del injerto de poliamida respectivamente, cuando la temperatura de fusión del tronco de poliolefina es inferior en al menos 40 °C a la del injerto de poliamida.

7. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por el hecho de que** el copolímero injertado en bloques de poliamida representa más del 50 % en peso del constituyente (A).

8. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por el hecho de que** el elastómero insaturado del constituyente (B) se selecciona entre:

- los terpolímeros del etileno, del propileno y de un dieno (EPDM) ;
- los elastómeros a base de butadieno, natural (NR) o sintético, y los copolímeros estireno-butadieno (SBR) ;
- los copolímeros del butadieno con acrilonitrilo (NBR);
- los copolímeros del butadieno con acrilonitrilo parcialmente hidrogenados (HNBR) ;
- los elastómeros a base de isopreno (IR) ;
- los elastómeros acrílicos como los elastómeros de ésteres acrílicos que tienen una fracción reactiva ácido o epoxi, como los copolímeros del acrilato de metilo o de butilo con el ácido acrílico o el metacrilato de glicidilo (ACR).

9. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por el hecho de que** el sistema de reticulación o de vulcanización se selecciona entre los agentes de vulcanización a base de azufre, de peróxido, de resina fenólica, de compuestos azoico, maleimida, quinoico y uretano para los elastómeros diénicos; entre los agentes a base de aminas multifuncionales, como el carbamato de hexametileno-diamina o de diisocianatos para los elastómeros acrílicos que tienen grupos ácido; o entre los agentes a base de sales de amonio, el 2-metilimidazol o las moléculas de ácidos multifuncionales, para los elastómeros acrílicos con grupo epóxido.

10. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por el hecho de que** el sistema de

reticulación o de vulcanización representa entre 1 y 20 pcr del constituyente (B).

- 5 11. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por el hecho de que** el o los plastificantes representan entre 5 y 200 pcr del constituyente (B), seleccionándose en particular entre los aceites constituidos por mezclas de hidrocarburos alifáticos, nafténicos o aromáticos para los elastómeros con dobles enlaces insaturados, los aceites polares a base de ésteres de ácido ftálico para los elastómeros acrílicos.
- 10 12. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por el hecho de que** los aditivos habituales se seleccionan entre las cargas minerales en polvo, como los óxidos de cinc, de titanio, los negros de carbono, los caolines y las sílices, los pigmentos, los agentes de acoplamiento, los agentes conservadores, los aditivos de aplicación como los estearatos, las ceras, y representan en particular entre 10 y 150 pcr del constituyente (B).
- 15 13. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada por el hecho de que** los injertos tienen una masa molar media en número inferior a 5.000 g/mol.
- 15 14. Composición termoplástica reticulada o vulcanizada, **caracterizada por el hecho de que** está formada por la mezcla tal y como se define en una de las reivindicaciones 1 a 13, en la cual el elastómero del constituyente (B) se ha reticulado o vulcanizado durante la fase de mezclado con el constituyente (A).
- 15 15. Procedimiento de fabricación de la composición tal y como se define en la reivindicación 14, **caracterizado por el hecho de que** se mezcla la formulación del constituyente (B) con el constituyente (A) a una temperatura suficiente y durante un intervalo de tiempo suficiente como para reticular o vulcanizar el elastómero del constituyente (B).
- 20 16. Artículo acabado del cual uno al menos de los constituyentes se obtiene a partir de la composición tal y como se define en la reivindicación 14 o se obtiene mediante el procedimiento tal y como se define en la reivindicación 15 mediante las técnicas de extrusión o co-extrusión, de extrusión-recubrimiento, de inyección-moldeo, de moldeo por compresión, de calandrado, de depósito sobre cable, de depósito de polvos tras su triturado incluido el realizado de acuerdo con los procedimientos de pulverización electrostática, de inmersión en lecho fluidificado, de creación de prototipos por láser, de moldeo rotacional o de « slush molding », en particular para la preparación de « pieles » para
25 tableros de a bordo, paneles de puertas o consolas.