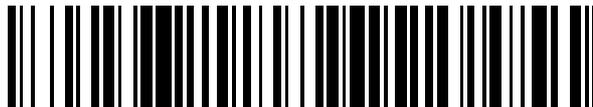


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 440**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2010 E 10765469 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2462195**

54 Título: **Composición que comprende una copoliamida y una poliolefina reticulada**

30 Prioridad:

06.08.2009 WO PCT/FR2009/051565

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

10.01.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BLONDEL, PHILIPPE;
BRIFFAUD, THIERRY y
FERREIRO, VINCENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 437 440 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 que comprende una copoliámida y una poliolefina reticulada

5 La presente invención tiene como objeto una composición que comprende al menos una copoliámida semiaromática y al menos una poliolefina reticulada, su procedimiento de preparación, así como sus usos, particularmente en la fabricación de diversos objetos, como bienes de consumo corrientes, tales como equipos eléctricos, electrónicos o automóviles, material quirúrgico, de envasado o incluso artículos de deporte.

La técnica anterior y el problema técnico

10 En la industria del automóvil por ejemplo, las poliamidas 12 y 11 se utilizan mucho debido a sus notables propiedades mecánicas, a su facilidad de empleo y a su resistencia al envejecimiento. Por tanto, por encima de 160 °C de temperatura de servicio, su resistencia termomecánica no es suficiente.

Las copoliámidas de fórmula 11/10.T, resultado de la policondensación del ácido amino-11-undecanoico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico, permiten reemplazar las poliamidas 12 y 11, conduciendo al mismo tiempo a un comportamiento termomecánico mejorado y conservando así mismo su facilidad de transformación y su flexibilidad.

15 El documento FR 2 782 725 describe una composición termoplástica que comprende una fase reticulada y una fase poliamida preferentemente alifática, que conduce a un material fácilmente granulable, y cuyo intervalo de funcionamiento de extrusión es amplio.

El documento US 2008/0038499 también describe una composición que comprende una copoliámida semiaromática particular y una poliolefina para la fabricación de tubos de agua para automóviles.

20 Ahora bien, esas composiciones aún deben mejorar, en particular en cuanto a la facilidad de aplicación, particularmente durante la etapa de preparación (clásicamente por composición) para obtener la propia composición, así como durante la etapa de transformación de la composición en un material.

25 El documento EP 1 505 099 describe composiciones que comprenden del 60 al 99,5% en peso de una copoliámida semiaromática y del 0,5 al 40% en peso de poliolefinas reticuladas. Si las composiciones descritas pueden prepararse de manera satisfactoria durante una etapa de composición, ello no impide que la etapa de transformación de estas composiciones en un material que presente buenas propiedades termomecánicas no sea completamente satisfactoria, particularmente cuando esta etapa de transformación se realiza por extrusión, por coextrusión o por extrusión-soplado.

30 De esta manera, existe una necesidad real de encontrar nuevas composiciones que presenten propiedades mejoradas en cuanto a facilidad de preparación (composición) y de transformación, particularmente por extrusión, co-extrusión o extrusión-soplado, conservando al mismo tiempo las ventajas descritas anteriormente para los materiales obtenidos a partir de estas composiciones, particularmente en cuanto al comportamiento a temperatura elevada.

Breve descripción de la invención

35 De manera sorprendentemente, la solicitante ha encontrado que esta necesidad se consigue con una composición que comprende:

- del 45% al 95% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una copoliámida que comprende al menos dos motivos distintos que responden a la siguiente fórmula general:



40 en la que

A se selecciona entre un motivo obtenido de un aminoácido, un motivo obtenido de una lactama y un motivo que responde a la fórmula (diamina en Ca). (diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, y estando cada uno de a y b comprendido entre 4 y 36;

45 X.T indica un motivo obtenido de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina Cx, estando x comprendido entre 4 y 36, presentando dicha

copoliámida un índice de polimolecularidad, indicado como I_p , inferior o igual a 3,5, medido por cromatografía de filtración en gel (en idioma inglés: *Gel Permeation Chromatography*), presentando dicha copoliámida un contenido de amina en los extremos de la cadena comprendido entre 0,020 meq/g y 0,058 meq/g; y

5 - del 5 % al 55% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos una poliolefina reticulada que se presenta en forma de una fase dispersa en la matriz formada por la copoliámida A/X.T, proviniendo dicha fase dispersa de la reacción:

- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado,

- de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado o un ácido policarboxílico, y opcionalmente

10 - de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega- aminocarboxílico.

La invención también se refiere a un procedimiento de la preparación de la composición, así como a sus usos.

Descripción detallada de la invención

Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán incluso más claramente a partir de la lectura de la descripción y de los ejemplos que se indican más adelante.

15 Cabe precisar que la expresión "comprendido entre", utilizada en los párrafos anteriores, aunque también en lo sucesivo en la presente invención, se entiende que incluye cada uno de los límites mencionados.

Índice de polimolecularidad

20 El índice de polimolecularidad proporciona una primera idea de la distribución de las masas molares de diferentes macromoléculas dentro del polímero. Para un polímero perfecto, en el que todas las macromoléculas fuesen lineales, tuviesen una misma longitud, y por consiguiente una misma masa molar, el índice de polimolecularidad I_p sería igual a 1. Para una poliámida obtenida por policondensación a partir, entre otros monómeros, de diaminas y de ácidos carboxílicos, el índice de polimolecularidad esperado es de 2,0.

25 Un índice de polimolecularidad superior a 2 puede deberse a la presencia de ramificaciones en la cadena principal del polímero. En el caso de las copoliámidas, estas pueden aparecer sobre el átomo de nitrógeno de la función amida. De esta manera, pueden cuantificarse por RMN (Resonancia Magnética Nuclear) comparando la tasa de amida aromática terciaria (ramificada) con la tasa de amida aromática secundaria (lineal).

Por tanto, la solicitante ha encontrado que seleccionando la copoliámida en función de su índice de polimolecularidad y particularmente escogiéndolo inferior o igual a 3,5, la copoliámida presentaría propiedades mejoradas dentro de la composición.

30 Este índice se mide de manera convencional y conocida por el experto en la materia, por cromatografía de exclusión estérica o de filtración en gel (en idioma inglés: *Gel Permeation Chromatography*) como se ha indicado anteriormente. Preferentemente, el índice de polimolecularidad de las copoliámidas de acuerdo con la invención se mide por cromatografía de filtración en gel. Más particularmente, se mide en un disolvente apropiado para la copoliámida, tal como un disolvente fluorado como por ejemplo el hexafluoroisopropanol, a una temperatura comprendida entre 20
35 °C y 50 °C, preferentemente a 40 °C.

El control del índice de polimolecularidad puede realizarse durante la síntesis del polímero utilizando ácido hipofosforoso.

Preferentemente, la copoliámida utilizada en la composición de acuerdo con la invención presenta un índice de polimolecularidad comprendido entre 2 y 3,5.

40 Terminación de las cadenas amina

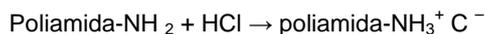
De manera sorprendente, la solicitante también ha encontrado que sería preciso no solamente controlar el índice de polimolecularidad de la copoliámida, sino que también sería necesario controlar exactamente la cantidad de determinadas funciones reactivas y, opcionalmente, la cantidad de funciones no reactivas presentes en esa copoliámida.

45 El contenido de funciones amina en el extremo de la cadena se mide, de manera clásica y conocida por el experto

en la materia, por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

La terminación de las cadenas amina puede analizarse durante la síntesis de dicha copoliámidas aplicando agentes de terminación de cadenas, que reaccionan con las funciones terminales amina de las copoliámidas, deteniendo así la reactividad del extremo de la macromolécula y particularmente la policondensación.

5 La reacción de terminación puede ilustrarse de la siguiente manera:



10 De esta manera, los agentes de terminación de cadenas, apropiados para reaccionar con la función terminal amina, pueden ser ácidos monocarboxílicos, anhídridos, ácidos monohalogenados, monoésteres, monoisocianatos o bien ácidos minerales, tales como, HCl, HNO₃ y H₂SO₄.

15 De esta manera, para conseguir el objetivo que pretende obtener una composición que permita conseguir simultáneamente las excelentes propiedades termomecánicas y las propiedades de preparación y de transformación mejoradas con respecto a las composiciones de la técnica anterior, la solicitante ha observado que, además del valor del índice de polimolecularidad necesario y mencionado anteriormente, el contenido de amina en los extremos de la cadena, debería estar comprendido entre 0,020 y 0,058 meq/g y, preferentemente, entre 0,030 y 0,050 meq/g.

20 En particular, gracias a estos valores particulares del índice de polimolecularidad y del contenido de amina en los extremos de la cadena, requeridos para que la copoliámidas entre en la composición de acuerdo con la invención, se obtiene una composición perfectamente compatible con los procedimientos de transformación convencionales de las composiciones termoplásticas que son, entre otros, la extrusión, la inyección y la multi-inyección. La composición de acuerdo con la invención es, en particular, perfectamente compatible con una transformación por extrusión, por co-extrusión y por extrusión-soplado.

Otras terminaciones

En una versión particular, la copoliámidas de la composición de acuerdo con la invención puede presentar:

25 - un contenido de ácido en los extremos de la cadena inferior o igual a 0,100 meq/g, ventajosamente comprendido entre 0,002 y 0,080 meq/g y, preferentemente, comprendido entre 0,015 y 0,050 meq/g y/o

- un contenido no reactivo en los extremos de la cadena superior o igual a 0,020 meq/g, ventajosamente superior o igual a 0,030 meq/g, preferentemente, comprendida entre 0,035 y 0,200 meq/g.

Como se ha indicado anteriormente, el contenido de funciones ácido y no reactivo en el extremo de la cadena se mide manera convencional y conocida por el experto en la materia, por RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

30 En el documento WO 2010/015785 se describe una copoliámidas que presenta simultáneamente dichos contenidos de amina, ácido y no reactivo en los extremos de la cadena.

Estructura química de la copoliámidas

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, la composición de acuerdo con la invención comprende al menos una copoliámidas que comprende al menos dos motivos distintos de la fórmula siguiente:

35 A/X.T,

en la que

40 - A se selecciona entre un motivo obtenido de un aminoácido, un motivo obtenido de una lactama y un motivo que responde a la fórmula (diamina en Ca). (diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, y estando cada uno de a y b comprendido entre 4 y 36;

- X.T indica un motivo obtenido de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina Cx, estando x comprendido entre 4 y 36,

ventajosamente entre 9 y 18 y preferentemente entre 10 y 18.

ES 2 437 440 T3

En lo que respecta más exactamente al significado del motivo A cuando A representa un aminoácido, este puede seleccionarse entre el ácido 9-aminononanoico (A=9), el ácido 10-aminodecanoico (A=10), el ácido 10-aminoundecanoico (A=11), el ácido 12-aminododecanoico (A=12) y el ácido 11-aminoundecanoico (A=11) así como sus derivados, particularmente el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

- 5 En lugar de un aminoácido, también se podría contemplarse una mezcla de dos, tres, ...o más aminoácidos. Sin embargo, las copoliamidas formadas comprenderían entonces tres, cuatro, ...o más, motivos, respectivamente.

Cuando A representa una lactama, esta puede seleccionarse entre la pirrolidinona, 2-piperidinona, enantolactama, caprilolactama, pelargolactama, decanolactama, undecanolactama y lauril-lactama (A=12).

- 10 Preferentemente, A indica un motivo obtenido de un monómero seleccionado entre el ácido 10-aminoundecanoico (representado como 11), el ácido 11-aminoundecanoico (representado como 11), el ácido amino-12- dodecanoico (representado como 12) y la lauril-lactama (representado como 12).

Cuando el motivo A es un motivo que responde a la fórmula (diamina en Ca). (diácido en Cb), el motivo (diamina en Ca) se selecciona entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

- 15 Cuando la diamina es alifática y lineal, de fórmula $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$, el monómero (diamina en Ca) se selecciona preferentemente entre butanodiamina (a=4), pentanodiamina (a=5), hexanodiamina (a=6), heptanodiamina (a=7), octanodiamina (a=8), nonanodiamina (a=9), decanodiamina (a=10), undecanodiamina (a=11), dodecanodiamina (a=12), tridecanodiamina (a=13), tetradecanodiamina (a=14), hexadecanodiamina (a=16), octadecanodiamina (a= 8), octadecanodiamina (a=18), eicosanodiamina (a=20), docosanodiamina (a=22) y las diaminas obtenidas de ácidos grasos.

- 20 Cuando el monómero (diamina en Ca) es cicloalifático, este se selecciona entre bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) metano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) etano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) propano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil)-butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil) metano (BMACM o MACM), p-bis (aminociclohexil)-metano (PACM) e isopropilideno (ciclohexilamina) (PACP). También puede comprender los siguientes esqueletos carbonados: norbornilmetano, ciclohexilmetano, dicitclohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil) propano. En la publicación "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk- Othmer, 4ª Edición (1992), páginas 386- 405) se proporciona una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas.

- 25 Cuando el monómero (diamina en Ca) es alquilaromático, este se selecciona entre 1,3-xililendiamina y 1,4-xililendiamina.

30 En cuanto al motivo (diácido en Cb), este se selecciona entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, los diácidos cicloalifáticos y los diácidos aromáticos.

- 35 Cuando el monómero (diácido en Cb) es alifático y lineal, este se selecciona entre el ácido succínico (b=4), ácido pentanodioico (b=5), ácido adípico (b=6), ácido heptanodioico (b=7), ácido octanodioico (b=8), ácido azelaico (b=9), ácido sebácico (b=10), ácido undecanodioico (b=11), ácido dodecanodioico (b=12), ácido brasílico (b=13), ácido tetradecanodioico (b=14), ácido hexadecanodioico (b=16), ácido octadecanodioico (b=18), ácido octadecanodioico (b=18), ácido eicosanodioico (b=20), ácido docosanodioico (b=22) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos.

- 40 Los dímeros de ácidos grasos mencionados anteriormente son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena hidrocarbonada alargada, (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), como se describe particularmente en el documento EP 0 471 566.

Cuando el diácido es cicloalifático, puede comprender los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexano, ciclohexilmetano, dicitclohexilmetano, dicitclohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil)propano.

- 45 Cuando el diácido es aromático, este se seleccionará entre el ácido tereftálico (representado como T), isoftálico (representado como I) y los diácidos naftalénicos.

Preferentemente, el motivo A representa motivos alifáticos, viniendo estos motivos de un aminoácido, una lactama o del producto de reacción de una diamina en Ca y de un diácido en Cb.

Más particularmente, el motivo A representa los siguientes motivos 11, 12, 6, 6.10, 6.12, 6.14, 6.18, 10.10, 10.12, 10.14, 10.18 y 12.12.

- 50 En cuanto al motivo X, este representa un motivo obtenido a partir de una diamina que comprende un número de

átomos de carbono, indicando como x, comprendido entre 4 y 36, ventajosamente entre 9 y 18 y preferentemente entre 10 y 18. Este motivo (diamina en Cx) se selecciona entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas.

5 Cuando la diamina es alifática y lineal, la diamina tiene la fórmula $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ y se selecciona entre butanodiamina (x=4), pentanodiamina (x=5), hexanodiamina (x=6), heptanodiamina (x=7), octanodiamina (x=8), nonanodiamina (x=9), decanodiamina (x=10), undecanodiamina (x=11), dodecanodiamina (x=12), tridecanodiamina (x=13), tetradecanodiamina (x=14), hexadecanodiamina (x=16), octadecanodiamina (x=18), octadecanodiamina (x=18), eicosanodiamina (x=20), docosanodiamina (x=22) y las diaminas obtenidas de ácidos grasos.

10 Cuando la diamina es alifática y ramificada, puede comprender uno o más sustituyentes metilo o etilo en la cadena principal. Por ejemplo, el monómero (diamina en Cx) puede seleccionarse ventajosamente entre 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,3-diaminopentano, 2-metil-1,5-pentanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina.

Preferentemente, el motivo X representa una diamina lineal alifática que comprende de 9 a 18 átomos de carbono. Más preferentemente, representa un motivo obtenido a partir de la 1,10-decanodiamina (x=10).

15 Entre las combinaciones que pueden contemplarse, las copoliamidas siguientes presentan un interés particularmente notable: se trata de copoliamidas que responden a una de las fórmulas seleccionadas entre 11/6.T 12/6.T, 11/9.T, 12/9.T, 6.10/9.T, 6.12/9.T, 10.10/9.T, 10.12/9.T, 12.12/9.T, 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T.

Preferentemente, las copoliamidas son las siguientes 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 12.12/10.T.

20 Preferiblemente, las proporciones molares de diamina, indicada como X, y del ácido tereftálico, indicado como T, son preferentemente estequiométricas.

Preferentemente, la relación molar del motivo (o motivos) A sobre el motivo (o motivos) X.T. está comprendida entre 0,05 y 2, y preferentemente entre 0,1 y 1.

25 Según un segundo aspecto de la invención, la copoliamida solo comprende dos motivos distintos, el motivo A y el motivo X.T.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, la copoliamida comprende adicionalmente al menos tres motivos distintos y responde a la siguiente fórmula:



en la que

30 - los motivos A y X.T. tienen el mismo significado que el definido anteriormente, y

- Z se selecciona entre un motivo obtenido a partir de un aminoácido, un motivo obtenido a partir de una lactama y un motivo que responde a la fórmula (diamina en Cd). (diácido en Ce), representando d el número de átomos de carbono de la diamina y representando e el número de átomos de carbono del diácido, estando comprendido, cada uno de d y e, entre 4 y 36.

35 Cuando Z representa un motivo obtenido a partir de un aminoácido, este puede seleccionarse entre el ácido 9-aminononanoico (Z=9), el ácido 10-aminodecanoico (Z=10), el ácido 10-aminoundecanoico (Z=11), el ácido 12-aminododecanoico (Z=12) y el ácido 11-aminoundecanoico (Z=11) así como sus derivados, particularmente el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

40 En lugar de un aminoácido, también podría contemplarse una mezcla de dos, tres, ... o más aminoácidos. En este caso, las poliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco, ... o más, motivos, respectivamente.

Cuando Z representa un motivo obtenido de una lactama, esta puede seleccionarse entre pirrolidinona, 2-piperidinona, caprolactama (Z=6), enantolactama, caprilolactama, pelargolactama, decanolactama, undecanolactama, y lauril lactama (Z=12).

45 En lugar de una lactama, también podría contemplarse una mezcla de dos, tres, ... o más lactamas o una mezcla de uno o más aminoácidos y de una o más lactamas. En este caso, las copoliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco, ... o más, motivos, respectivamente.

Entre las combinaciones que pueden contemplarse, las poliamidas siguientes representan un interés particularmente notable: se trata de copoliamidas que responden a una de las fórmulas seleccionadas entre 11/9.T/12, 11/9.T/6 12/9.T/6, 11/10.T/12, 11/10.T/6 12/10.T/6 y más particularmente 11/10.T/12, 11/10.T/6 y 12/10. T/6.

5 Se excluye, muy claramente, el caso particular en el que el motivo Z, cuando es un motivo obtenido de una lactama o de un aminoácido, es estrictamente idéntico al motivo A. En efecto, en esta hipótesis particular, estamos en presencia de una copoliamida ya contemplada de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

El motivo Z también puede responder a la fórmula (diamina en Cd). (diácido en Cd), teniendo estos motivos el mismo significado que el de los motivos (diamina en Ca). (diácido en Cb) descritos anteriormente en la definición del motivo A.

10 Entre todas las combinaciones posibles para las copoliamidas A/10.T/Z, en las que Z es un motivo (diamina en Cd). (diácido en Cd), se mantendrá en particular a las copoliamidas que respondan a una de las fórmulas seleccionadas entre 11/9.T/9.1, 11/9.T/9.6, 12/9.T/9.1, 12/9.T/9.6, 11/10.T/10.1, 11/10.T/10.6, 11/10.T/6.T, 12/10.T/10.1, 12/10.T/10.6, y preferentemente 11/10.T/10.1, 11/10.T/10.6, 11/10.T/6.T, 12/10.T/10.1, 12/10.T/10.6 y 12/10.T/6.T.

15 En una versión ventajosa de la invención, la proporción molar de la suma de los motivos A y Z sobre el motivo (motivos) 10.T (es decir, $(A + Z) / 10.T$) en el terpolímero está comprendida entre 0,05 y 2, y preferentemente entre 0,1 y 1.

20 En lugar de un motivo (diamina en Cd). (diácido en Cd), también podría contemplarse una mezcla de dos, tres, ... o más motivos (diamina en Cd). (diácido en Cd) o una mezcla de uno o más aminoácidos y/o de una o más lactamas con uno o más motivos (diamina en Cd). (diácido en Cd). En este caso, las copoliamidas formadas comprenderían entonces cuatro, cinco ... o más, motivos, respectivamente.

Si, exceptuando el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico, los dímeros de ácidos grasos y las diaminas cicloalifáticas, los comonomeros o los productos de salida contemplados en la presente descripción (aminoácidos, diaminas, diácidos) son efectivamente lineales, nada impide contemplar que puedan estar, del todo o en parte, ramificados, tal como el 2-metil-1,5-diaminopentano, parcialmente insaturados.

25 En particular se observará que el diácido carboxílico en C18 puede ser el ácido octadecanodioico, que está saturado, o bien el ácido octadecenodioico, que propiamente presenta una insaturación.

La copoliamida está presente en la composición en una cantidad comprendida entre el 45 y el 95% en peso, preferentemente entre el 55 y el 90% en peso, con respecto al peso total de la composición.

30 Preferentemente, la copoliamida presenta una temperatura de fusión superior a 240 °C, ventajosamente comprendida entre 240 °C y 310 °C, y más particularmente comprendida entre 260 °C y 280 °C.

35 La copoliamida comprendida en la composición de acuerdo con la invención puede comprender monómeros que provienen de recursos procedentes de materias primas renovables, es decir, que comprenden carbono orgánico procedente de la biomasa y determinado según la norma ASTM D6866. Estos monómeros procedentes de materias primas renovables pueden ser la 1,10-decanodiamina o, cuando están presentes, particularmente el ácido 11-aminoundecanoico, las diaminas y los diácidos alifáticos y lineales tales como los definidos anteriormente.

Poliiolefinas reticuladas

La composición de acuerdo con la invención comprende al menos una poliiolefina reticulada, presentándose dicha poliiolefina reticulada como una fase dispersa en la matriz formada por la copoliamida A/X.T.

Esta fase dispersa se obtiene de la reacción:

- 40
- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado,
 - de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado o un ácido policarboxílico, y opcionalmente
 - de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega- aminocarboxílico.

Producto (A)

45 Como ejemplo del producto (A), pueden citarse los polímeros que contienen etileno y un epóxido insaturado.

Según una primera forma de la invención, (A) es o una poliolefina injertada por un epóxido insaturado, o un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado.

Ventajosamente, el producto (A) es un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado.

- 5 * Si se tratase de la poliolefina injertada por un epóxido insaturado, por poliolefina se entiende, los polímeros que comprenden motivos de olefinas tales como, por ejemplo, motivos de etileno, propileno, butano-1 o de cualquier otra alfa-olefina.

Como ejemplo pueden citarse:

- los polietilenos, tales como los LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/propileno, los EPR (etileno/propileno de goma) o incluso los PE metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis monositio);
- 10 - los copolímeros de bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), los copolímeros de bloques de estireno/butadieno/estireno (SBS), los copolímeros de bloques de estireno/isopreno/estireno (SIS), los copolímeros de bloques de estireno/etileno-propileno/estireno, los etileno/propileno/dieno (EPDM);
- los copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales de ácidos carboxílicos insaturados, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.
- 15 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 ventajosamente comprendida entre 0,86 y 0,965, el índice de fluidez (MFI) puede estar comprendido entre 0,3 y 40 (en g/10 min a 190 °C con un peso de 2,16 kg).

- 20 * Si se tratase de copolímeros de etileno y de un epóxido insaturado, pueden citarse, por ejemplo, los copolímeros de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado o los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser hasta un 15% en peso del copolímero (A) y la cantidad de etileno de al menos 50% en peso de (A).

Ventajosamente, (A) es un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado.

Preferentemente, el (met)acrilato de alquilo es tal que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono.

- 25 El MFI (índice de fluidez en estado fundido) de (A) puede estar, por ejemplo, comprendido entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190 °C con un peso de 2,16 kg).

Son ejemplos de acrilato o de metacrilato de alquilo, que pueden utilizarse, particularmente el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo y el acrilato de 2-etilhexilo.

Son ejemplos de epóxidos insaturados pueden utilizarse particularmente:

- 30 - los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos, tales como el alilglicidileter, vinilglicidileter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo, y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos, tales como el 2-ciclohexen-1-glicidil-éter, el ciclohexen-4,5-diglicidil carboxilato, el ciclohexen-4-glicidil carboxilato, 5-norbornen-2-metil-2-glicil carboxilato y endocis- biciclo (2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidil dicarboxilato.
- 35 De acuerdo con una versión ventajosa de la invención, el producto (A) es un copolímero de etileno, de acrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo. Particularmente podrá utilizarse el producto comercializado por la sociedad ARKEMA con la denominación LOTADER[®] AX8900.

Según otra forma de la invención, el producto (A) es un producto que tiene dos funciones epóxido, tal como, por ejemplo, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

- 40 Producto (B)

De acuerdo con una primera variante de la invención, el producto (B) es un polímero que contiene etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

El producto (B) es o un copolímero de etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, o una poliolefina

injetada por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 5 Como se ha visto anteriormente en el presente documento, la poliolefina es un polímero que comprende motivos de olefinas tales como los motivos etileno, propileno, buteno-1 o cualquier otra alfa-olefina. Esta poliolefina puede seleccionarse particularmente entre los ejemplos de poliolefinas citados anteriormente para el producto (A), cuando este último es una poliolefina injertada por un epóxido insaturado.

Son ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado, que pueden utilizarse como constituyentes del producto (B), particularmente el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, y el anhídrido tetrahidrofáltico.

Ventajosamente, el producto (B) es un copolímero de etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 10 Como ejemplos, pueden citarse los copolímeros de etileno, de un (met)acrilato de alquilo, de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La cantidad de anhídrido carboxílico insaturado puede ser de hasta un 15% en peso de copolímero (B) y la cantidad de etileno de al menos un 50% en peso de copolímero (B).

- 15 Estos copolímeros también pueden comprender un (met)acrilato de alquilo, pudiendo representar este otro comonomero hasta el 30% de (B).

Ventajosamente, el producto (B) es un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido carboxílico insaturado. Preferentemente, el (met)acrilato de alquilo es tal que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono.

- 20 El acrilato o el metacrilato de alquilo puede seleccionarse entre los citados anteriormente para el producto (A).

De acuerdo con una versión ventajosa de la invención, el producto (B) es un copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico. Particularmente podrá utilizarse el producto comercializado por la sociedad ARKEMA con la denominación LOTADER[®] 4700.

El MFI de (B) puede estar, por ejemplo, entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190 °C con un peso de 2,16 kg).

- 25 De acuerdo con una segunda variante de la invención, el producto (B) puede seleccionarse entre los ácidos policarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos y sus anhídridos parciales o totales.

Como ejemplos de ácidos alifáticos, pueden citarse el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido pimélico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido adípico, el ácido dodecanodicarboxílico, el ácido octadecanodicarboxílico, el ácido dodecenosuccínico y el ácido butanotetracarboxílico.

- 30 Como ejemplos de ácidos alicíclicos, pueden citarse el ácido ciclopentanodicarboxílico, el ácido ciclopentanotricarboxílico, el ácido ciclopentanotetracarboxílico, el ácido ciclohexano dicarboxílico, el ácido hexano tricarboxílico, el ácido metilciclopentano dicarboxílico, el ácido tetrahidrofáltico, el ácido endometilentetrahidrofáltico y el ácido metilendometileno-tetrahidrofáltico.

- 35 Como ejemplos de ácidos aromáticos, pueden citarse el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el ácido trimésico y el ácido piromelítico.

Como ejemplos de anhídridos, pueden citarse los anhídridos parciales o totales de los ácidos anteriores.

Ventajosamente se utiliza el ácido adípico.

No se saldrá del ámbito de la invención si una parte del anhídrido maleico del producto (B), según la primera y segunda variante descritas anteriormente, estuviese en parte hidrolizado.

- 40 Producto (C)

Según una primera variante de la invención, el producto (C) comprende un ácido carboxílico insaturado.

Como ejemplo pueden citarse los productos (B) hidrolizados.

El producto (C) es, por ejemplo, un copolímero de etileno y de un ácido carboxílico insaturado y, ventajosamente, un copolímero de etileno y del ácido (met)acrílico.

También pueden citarse los copolímeros de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de ácido acrílico.

- 5 De acuerdo con una versión ventajosa de la invención, el producto (C) es un copolímero de etileno, de acrilato de butilo y de ácido acrílico. Particularmente podrá utilizarse el producto comercializado por la sociedad BASF con la denominación LUCALENE[®] 3110.

Estos copolímeros tienen un MFI entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190 °C bajo 2,16 kg).

La cantidad de ácido puede ser hasta un 10% en peso y, preferentemente, del 0,5 al 5% en peso de (C). La cantidad de (met)acrilato de alquilo es de 5 al 40% en peso de (C).

- 10 Según una segunda variante de la invención, el producto (C) también puede seleccionarse entre los ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos, tales como, por ejemplo, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_{10}\text{COOH}$ y $\text{NH}_2\text{(CH}_2)_{11}\text{-COOH}$ y, preferentemente, el ácido 11-aminoundecanoico.

La proporción de (A) y (B) necesaria para formar la fase reticulada se determina según las reglas habituales de la técnica por el número de funciones reactivas presentes en (A) y en (B).

- 15 En todos los casos, la proporción en peso de los productos (A), (B) y, dado el caso, (C) está comprendida entre el 5 y el 55% en peso, ventajosamente entre el 10 y el 45% en peso, con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención.

En una variante ventajosa de la invención, las proporciones en peso de los productos (A), (B) y, dado el caso, (C) son, las siguientes respectivamente, con respecto al peso total de la composición:

- 20 - la proporción en peso del producto (A) está comprendida entre el 2 y el 15% en peso,
 - la proporción en peso del producto (B) está comprendida entre el 3 y el 40% en peso, y
 - la proporción en peso del producto (C) está comprendida entre 0 y el 12% en peso.

La proporción en peso del producto (A) está ventajosamente comprendida entre el 3 y el 12% en peso y, preferentemente, entre el 4 y el 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 25 La proporción en peso del producto (B) está ventajosamente comprendida entre el 5 y el 38% en peso y, preferentemente, entre el 6 y el 36% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La proporción en peso del producto (C) está ventajosamente comprendida entre el 2 y el 10% en peso y, preferentemente, entre el 3 y el 8% en peso, con respecto al peso total de la composición.

- 30 Por ejemplo, en las fases reticuladas que contienen (C) seleccionadas entre los ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos, si (A) es un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado y (B) es un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, las proporciones son tales que la relación entre las funciones anhídrido y las funciones epoxi es de alrededor de 1.

La cantidad de ácido alfa-omega-aminocarboxílico es entonces del 0,1 al 3% en peso, y preferentemente del 0,5 al 1,5% en peso de (A) y (B).

- 35 Si se tratase de (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, es decir seleccionándose (C), por ejemplo, entre los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/ácido acrílico, la cantidad de (C) y (B) puede seleccionarse de tal manera que el número de funciones ácido y de funciones anhídrido sea al menos igual al número de funciones epóxido. Ventajosamente, se utilizan productos (B) y (C) de tal manera que (C) representa del 20 al 80% en peso de (B) y, preferentemente del 20 al 50% en peso.

- 40 No se saldrá del ámbito de la invención si se añade un catalizador.

Estos catalizadores se utilizan generalmente para las reacciones entre los epoxis y los anhídridos.

Entre los compuestos capaces de acelerar la reacción entre la función epoxi presente en (A) y la función anhídrido o ácido presente en (B), pueden citarse particularmente:

- aminas terciarias, tales como dietilmetil lauril amina, dimetil estearil amina, N-butilmorfolina, N,N-dimetil-ciclohexil amina, benzil dimetil amina, piridina, dimetil amino-4-piridina, metil-1-imidazol, tetrametil etil hidrazina, N,N-dimetil piperazina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias que tienen de 16 a 18 carbonos y conocidas con el nombre dimetilsulfamina;

5 - el 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO);

- fosfinas terciarias tales como la trifenilfosfina;

- alquil-ditiocarbamatos de cinc.

La cantidad de estos catalizadores es ventajosamente del 0,1 a 3% en peso, y preferentemente del 0,5 al 1 % en peso de (A) + (B) + (C).

10 Ventajosamente, la poliolefina(s) reticulada(s) proviene(n) de la reacción de tres productos (A), (B) y (C).

La composición de acuerdo con la invención comprende del 5% al 55% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos una poliolefina reticulada.

Preferentemente, la composición comprende del 10% al 45% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos una poliolefina reticulada.

15 Polímeros adicionales

Una composición de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente polímeros adicionales, y particularmente al menos un tercer polímero, siendo dicho polímero distinto de las poliolefinas reticuladas y de las poliamidas semiaromáticas mencionadas anteriormente en el presente documento.

20 Ventajosamente, este tercer polímero también puede seleccionarse entre una poliamida semicristalina, una poliamida amorfa, una copoliamida semicristalina, una copoliamida amorfa, un bloque de poliamida-éter, una poliéter amida, una poliéster amida, un polisulfuro de fenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO), una poliolefina no reticulada, por oposición a una poliolefina reticulada contemplada anteriormente, pudiendo esta poliolefina no reticulada ser funcional o no funcional, un fluoropolímero tal como los PTFE, ETFE, PVDF y sus mezclas.

25 Si se tratase de poliolefinas no reticuladas, pueden citarse las poliolefinas descritas en el capítulo "*poliolefinas reticuladas*" que se utilizan para injertarse por grupos reactivos. Particularmente pueden citarse los productos (A) o (B) o (C) pero utilizados solos para no reticular. Como ejemplo, pueden citarse los elastómeros EPR, EPDM, pudiendo estos elastómeros injertarse para facilitar su compatibilización con la copoliamida. También pueden citarse los elastómeros acrílicos, por ejemplo los del tipo NBR, HNBR, X-NBR.

30 El tercer polímero también puede seleccionarse entre el almidón, que puede modificarse y/o formularse, la celulosa o sus derivados como el acetato de celulosa o los éteres de celulosa, el poliácido láctico, el poliácido glicólico y los polihidroxialcanoatos.

Preferentemente, el tercer polímero se selecciona entre las poliamidas alifáticas y los bloques de poliamidas-éteres.

La composición puede contener hasta el 20% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un tercer polímero.

35 Aditivos

La composición de acuerdo con la invención también puede comprender adicionalmente al menos un aditivo.

40 Este aditivo puede seleccionarse particularmente entre arilamidas, fibras, estabilizantes lumínicos, (particularmente estabilizantes de UV y/o termoestabilizantes), plastificantes, colorantes, agentes de desmoldeo, retardantes de llama, cargas habituales (tales como talco, fibras de vidrio, nanocargas, pigmentos, óxidos metálicos, metales), modificadores de impacto, agentes tensioactivos, blanqueadores ópticos, antioxidantes, ceras naturales y sus mezclas.

45 Las cargas contempladas en el ámbito de la presente invención incluyen cargas minerales convencionales, tales como las cargas seleccionadas del grupo, como ejemplo no limitativo, que comprende sílice, carbono de humo, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito expandido, óxido de titanio, bolas de vidrio, caolín, magnesio y escoria. La carga utilizada puede estar generalmente formada por fibras de vidrio, cuya dimensión está

ventajosamente comprendida entre 0,20 y 25 mm. Puede incluirse un agente de acoplamiento para mejorar la adhesión de las fibras a la copoliámidas, tal como silanos o titanatos, que son conocidos por el experto en la materia. También pueden utilizarse cargas aniónicas, tales como el grafito o las fibras de aramida (poliamidas completamente aromáticas).

- 5 Las cargas también pueden estar presentes en una cantidad comprendida entre el 0 y 50% en peso y, preferentemente, entre 0 y 30% en peso.

10 La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición, tal y como se ha definido anteriormente. Según este procedimiento, la composición puede prepararse por cualquier método, tal como extrusión en estado fundido, compactación o incluso mezclado con rodillo, que posibilite la obtención de una mezcla homogénea que contenga la composición de acuerdo con la invención y opcionalmente otros aditivos.

15 Más particularmente, la composición de acuerdo con la invención se prepara mezclando, en estado fundido, todos los ingredientes en un procedimiento denominado en directo. De esta manera, la copoliámidas y los compuestos permiten obtener la poliolefina(s) reticulada(s), en particular los productos (A), (B) y opcionalmente (C). En cuanto a los polímeros adicionales y/o aditivos opcionales, estos pueden introducirse, al mismo tiempo que la copoliámidas y el resto de ingredientes, tales como los productos (A), (B) y, dado el caso, (C), o durante una etapa posterior.

Ventajosamente, la composición puede obtenerse en forma de gránulos para la formación de compuestos en una herramienta conocida por el experto en la técnica, tal como una extrusora de doble tornillo, una co-mezcladora o un mezclador interno.

20 La composición de acuerdo con la invención, obtenida por el procedimiento de preparación descrito anteriormente, puede transformarse después para una utilización o una transformación posterior conocida por el experto en la técnica usando utensilios tales como una prensa de inyección o una extrusora.

La invención también comprende un material o un artículo obtenido a partir de al menos una composición, tal como la definida anteriormente, por un procedimiento de transformación conocido, tal como inyección, extrusión, extrusión por soplado, co-extrusión o multi-inyección.

25 El procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con la invención también puede utilizar una extrusora de alimentación de doble tornillo, sin granulación intermedia, una prensa de inyección o una extrusora según un dispositivo de aplicación conocido por el experto en la técnica.

La composición según la invención también puede utilizarse para constituir un polvo o bien gránulos. También puede utilizarse para constituir una estructura para utilizaciones o transformaciones posteriores.

30 Esta estructura puede ser una monocapa cuando solo está formada por la composición de acuerdo con la invención.

Esta estructura también puede ser una estructura multicapa, cuando comprende al menos dos capas y cuando al menos una de las diferentes capas que forma la estructura está formada por la composición según la invención.

35 El polvo, los gránulos o bien la estructura, ya sea mono- o multi-capa, puede presentarse en forma de fibras (para formar, por ejemplo, un tejido o un no tejido), de una película, de tubo, de filamentos, de un objeto moldeado, de un objeto tridimensional (obtenido mediante una técnica de agregación de polvo por fusión o sinterización inducida por radiación), de un cuerpo hueco o de una pieza moldeada por inyección.

Por ejemplo, en campos tan diversos como los de la electrónica o la decoración, pueden utilizarse películas y hojas.

40 La composición de acuerdo con la invención puede contemplarse ventajosamente para la producción de todos, o parte de, los componentes de equipos eléctricos y electrónicos, tales como solenoides encapsulados, bombas, teléfonos, ordenadores, sistemas multimedia, equipos para automóviles, tales como tubos, conectores de tubos, bombas, piezas inyectadas bajo el capó del motor, material quirúrgico, de envasado o incluso artículos deportivos o de ocio, como los equipos de bicicletas, (sillín, pedales).

45 Más particularmente, cuando estos componentes de equipos para automóviles se presentan en forma de tubos y/o de conectores, pueden utilizarse en particular en dispositivos de admisión de aire, de refrigeración (por ejemplo, por aire, líquido de refrigeración...), de transporte o transferencia de carburantes o de fluidos (tales como aceite, agua...). Evidentemente, dichos componentes también pueden volverse antiestáticos o conductores, por adición previa de cantidades adaptadas de cargas conductoras (tales como negro de humo, fibras de carbono, nanotubos de carbono...) en la composición de acuerdo con la invención.

La composición de acuerdo con la invención también puede contemplarse para la producción de todos, o parte de, los componentes de equipos (particularmente tubos, tuberías, conectores, bombas...) de transporte o transferencia de gas, de petróleo y de sus compuestos, en particular para su uso en el campo de ultramar.

5 Como ejemplos, cuando la composición de acuerdo con la invención se encuentra en forma de polvo, esta puede utilizarse en revestimientos, y particularmente en revestimientos de resistencia térmica mejorada, destinados a revestir piezas metálicas utilizadas en el transporte de fluidos (agua, productos químicos, petróleo y gas...), utilizadas en el campo del automóvil, por ejemplo, bajo el capó del motor, y/o en el campo industrial, particularmente piezas de motor. Estos polvos pueden aplicarse sobre diversos soportes mediante técnicas conocidas (por ejemplo, por inmersión, por aplicación mediante una pistola) para formar ese revestimiento. Los polvos de acuerdo con la
10 invención también pueden utilizarse como aditivos y/o cargas en pinturas que requieren una temperatura de cocción elevada, es decir, superior a 180 °C. Estos polvos pueden utilizarse en composiciones anticorrosión, en composiciones antiabrasión y/o en las pinturas. Los polvos de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en técnicas de agregación de polvo por fusión o sinterización inducida por radiación, tal como por ejemplo un haz de rayo láser ("sinterización por láser") o un haz de infrarrojo ("sinterización IR") para fabricar objetos. Dichos polvos
15 pueden utilizarse adicionalmente como aditivos para el papel, o bien en los geles de electroforesis, o como separadores en los materiales compuestos por multicapas, particularmente entre las capas de materiales multicapa. Sus usos pueden contemplarse en la industria de envasado, de juguetes, del textil, del automóvil, de la electrónica, de los cosméticos, de la farmacia y de la perfumería.

20 Como ejemplos, los gránulos que comprenden la composición de acuerdo con la invención se utilizan para la fabricación, particularmente por extrusión, de filamentos, tubos, películas y/u objetos moldeados.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán a partir de la lectura de los siguientes ejemplos proporcionados a modo indicativo y de ningún modo limitativo.

Ejemplos

- A - Estudio comparativo de la realización (preparación) en función de la tasa de amina

25 Formulación de las composiciones

Se prepararon tres composiciones A, B y B' que comprendían, como copoliámida, un PA 11/10.T de relación molar 11/10.T igual a 0,7, obtenida por policondensación del ácido 11-aminoundecanoico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico.

30 Esta copoliámida se obtiene de acuerdo con tres vías de síntesis diferentes que conducen a tres copoliámidas diferentes indicadas como PA1 para la copoliámida de acuerdo con la invención y PA2, PA2' para las copoliámidas comparativas. Cabe precisar que la copoliámida PA2' corresponde a la copoliámida 11/10.T obtenida en las condiciones del ejemplo 1 del documento EP 1 505 099.

Las características de estas tres copoliámidas figuran en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

	PA1 de la invención	PA2 comparativa	PA2' comparativa
Extremos de cadenas CH ₃ por RMN (meq/g)	0,105	0	0,017
NH ₂ por RMN (meq/g)	0,037	0,135	0,014
COOH por RMN (meq/g)	0,044	0,026	0,107
IP por GPC	2,88	2,94	4,5
Viscosidad inherente	1,17	1,21	1,27

35 La viscosidad inherente (indicada como η) se mide según la norma ISO 307.

La copoliámida PA2 difiere de la copoliámida PA1 según la invención por la gran cantidad de amina en los extremos de la cadena mientras que la copoliámida PA2' se distingue por una cantidad de amina en los extremos de la cadena que es, por el contrario, inferior.

Las composiciones A, B y B' se prepararon en una extrusora de doble tornillo de acuerdo con las siguientes

ES 2 437 440 T3

formulaciones que figuran en la Tabla 2, siendo la cantidad de poliolefina reticulada igual al 30% en peso del peso total de cada una de las composiciones A, B y B':

Tabla 2

Composición en peso	A invención	B comparativa	B' comparativa
11/10.T: PA1	69,3	-	-
11/10.T: PA2	-	69,3	-
11/10.T: PA2'	-	-	69,3
Lotader 4700	15	15	15
Lotader AX8900	7,5	7,5	7,5
Lucaleno 3110	7,5	7,5	7,5
Yodo 201	0,7	0,7	0,7

con

- 5 - Lotader 4700: copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico (coPE/EA/MAH - 69/30/1 en peso)
- Lotader AX8900: copolímero de etileno, de acrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo (coPE/MA/GMA - 68/24/8 en peso)
- Lucaleno 3110: copolímero de etileno, de acrilato de butilo y de ácido acrílico (coPE/BuA/AA - 88/8/4 en peso)
- Yodo 201: aditivo antioxidante basado en KI y CuI

10 Estudio de la preparación de las composiciones

Las composiciones A, B y B' se prepararon de manera convencional y conocida por el experto en la técnica.

Las mediciones de presión en el cabezal indicadas en la siguiente Tabla 3 muestran que la composición comparativa B' no es fácil de preparar. En efecto, la presión en el cabezal y el par de fuerzas aplicado son muy elevados.

En cuanto a la composición comparativa B' esta puede prepararse.

15

Tabla 3

Composiciones	A invención	B comparativa	B' comparativa
Presión en el cabezal en MPa (mini-maxi)	20-26	41-59	31-39
Par de fuerzas % (mini-maxi)	60-78	82-103	63-75

-B- Estudio comparativo de la realización (transformación) en función de la tasa de amina y del índice de polimolecularidad

La siguiente Tabla 4 describe diferentes copoliamidas PA 11/10.T presentado todas ellas una relación molar 11/10.T igual a 0,7 (como en la Tabla 1).

- 20 La Tabla 5 retoma la composición B' de la Tabla 2 y también detalla las composiciones C a G obtenidas en las mismas condiciones que las composiciones que figuran en la Tabla 2. La Tabla 5 también indica los valores de MFI (medidos a 300 °C con un peso de 5 kg), de viscosidad de las composiciones B' y de C a G así como observaciones en cuanto a la transformación por extrusión de estas últimas en forma de tubos y los valores de ½ vida de barras a 170 °C según la norma ISO 527 1 BA (transformación por inyección) y obtenidos de estas mismas composiciones B'

y de C a G.

Cabe precisar que la viscosidad plano-plano medida en Pa.s se realice a 300 °C (10 rad/s) durante 30 minutos.

La ½ vida corresponde a la duración al final de la cual el valor inicial de alargamiento a la rotura se divide entre 2.

Tabla 4

11/10.T	NH-2 (meq/q)	COOH (meq/g)	CH3 (meq / g)	Ip	Composición
PA2' comparativa	0,014	0,107	0,017	4,5	OK
PA3 invención	0,027	0,059	0,104	3,5	OK
PA4 invención	0,044	0,044	0,105	2,9	OK
PA5 invención	0,058	0,036	0,106	3,5	OK
PA6 comparativa	0,058	0,060	0,092	4,1	OK
PA7 comparativa	0,135	0,015	0	3,0	geles

5

Tabla 5

Composición	MFI (g/10 min)	Viscosidad inicial plano-plano (Pa.s)	Viscosidad después de 30' plano-plano (Pa.s)	Transformación en tubos de 8 x 1 mm	½ vida a 170 °C (barras ISO 527 1 BA)
B' con PA2' comparativa	7,5	3035	3425	Difícil (tubo rugoso, presencia de compuestos volátiles)	250 h
C con PA3 de la invención	5,8	3328	4055	OK	350h
D con PA4 de la invención	3,3	4160	5141	OK	500 h
E con PA5 de la invención	2,2	3590	7380	OK	600h
F con PA6 comparativa	0,28	8300	12300	No después de parada de 10 minutos	nc*
G con PA7 comparativa	0,1	12000	29050	Imposible	750h

(*) "nc" significa no comunicado.

De esta manera se demuestra que cuando el IP o la cantidad de amina en los extremos de las cadenas de las copoliamidas (PA6 y PA7) tiene un valor superior al de una copoliamida de acuerdo con la invención (PA3, PA4 o PA5), las composiciones que las contienen tienen una viscosidad que cambia con el calor y que dificulta, o imposibilita, su transformación por extrusión en un material en forma de un tubo.

10

Por otro lado, cuando la cantidad de amina en los extremos de las cadenas de la copoliamida (PA2') es inferior a la de una copoliamida de acuerdo con la invención (PA3, PA4 o PA5) y cuando el Ip es superior al de una copoliamida de acuerdo con la invención, la transformación por extrusión en un material en forma de tubo a partir de la composición B' correspondiente también se vuelve más difícil que con una composición de acuerdo con la invención (C, D o E), en particular, debido a la fluidez de esta composición B': se obtiene un tubo que presenta un aspecto rugoso. Además, durante la transformación, se observa una liberación de humos.

15

Además, en referencia a los valores de ½ vida a 170 °C, se constata que el material obtenido a partir de la composición B' presenta propiedades termomecánicas con menos prestaciones que las de los materiales obtenidos a partir de las composiciones C, D y E según la invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- entre el 45 y el 95% en peso, con respecto al peso total de la composición, de una copoliámida semiaromática que comprende al menos dos motivos distintos que responden a la siguiente formulación general:

5 A/X.T

en la que

A se selecciona entre un motivo obtenido de un aminoácido, un motivo obtenido de una lactama y un motivo que responde a la fórmula (diamina en Ca). (diácido en Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, y estando cada uno de a y b comprendido entre 4 y 36;

X.T indica un motivo obtenido de la policondensación de una diamina en Cx y del ácido tereftálico, representando x el número de átomos de carbono de la diamina Cx, estando x comprendido entre 4 y 36, presentando dicha copoliámida un índice de polimolecularidad, indicado como Ip, inferior o igual a 3,5, medido por cromatografía de filtración en gel (en idioma inglés: *Gel Permeation Chromatography*), presentando dicha copoliámida un contenido de amina en los extremos de la cadena comprendido entre 0,020 meq/g y 0,058 meq/g; y

- del 5 % al 55% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos una poliolefina reticulada que se presenta en forma de una fase dispersa en la matriz formada por la copoliámida A/X.T, proviniendo dicha fase dispersa de la reacción:

- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado,

20 - de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado o un ácido policarboxílico, y opcionalmente

- de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega- aminocarboxílico.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la copoliámida presenta un índice de polimolecularidad comprendido entre 2 y 3,5.

25 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** la copoliámida presenta un contenido de amina en el extremo de la cadena comprendido entre 0,030 y 0,050 meq/g.

4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la copoliámida presenta una temperatura de fusión superior a 240 °C, ventajosamente comprendido entre 240 °C y 310 °C, preferentemente entre 260 °C y 280 °C .

30 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el motivo A es de naturaleza alifática.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el motivo X indica una diamina que comprende entre 9 y 18 átomos de carbono.

35 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la copoliámida se selecciona entre 11/10.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12 / 10.T, 12.12/10.T, 11/10.T/12, 11/10.T/6, 12/10.T/6, 11/10.T/10.I, 11/10.T/10.6 11/10.T/6.T, 12/10.T/10.I, 12/10.T/10.6 y 12/10.T/6.T.

8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que**, con respecto al peso total de la composición:

40 - la proporción en peso de producto (A) está comprendida entre el 2 y el 15% en peso,
- la proporción en peso del producto (B) está comprendida entre el 3 y el 40% en peso, y
- la proporción en peso del producto (C) está comprendida entre el 0 y el 12% en peso.

9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** la composición comprende hasta un 20% en peso de al menos un polímero adicional seleccionado entre una poliámida alifática, una poliolefina no reticulada, un fluoropolímero, un polisulfuro de fenileno, un óxido de polifenileno y un

bloque de poliamida-éter.

- 5 10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** comprende al menos un aditivo seleccionado entre arilamidas, fibras, estabilizantes lumínicos, especialmente estabilizantes UV y/o termoestabilizantes, plastificantes, colorantes, agentes de desmoldeo, retardantes de llama, cargas habituales, tales como talco, fibras de vidrio, nanocargas, pigmentos, óxidos metálicos, metales, modificadores de impacto, tensioactivos, blanqueadores ópticos, antioxidantes, ceras naturales y sus mezclas.
11. Un procedimiento de preparación de la composición, tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la composición se prepara mezclando en estado fundido todos los ingredientes.
- 10 12. El uso de una composición, tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para constituir un polvo, gránulos, una estructura monocapa o al menos una capa de una estructura multicapa.
- 15 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el polvo, los gránulos, la estructura monocapa o bien la estructura multicapa están en forma de fibras, de una película, de un tubo, de filamentos, de un objeto moldeado, de un objeto tridimensional obtenido mediante una técnica de agregación de polvo por fusión o sinterización inducida por radiación, de un cuerpo hueco o de una pieza moldeada por inyección.
14. El uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de todos, o de parte de, los componentes de equipos eléctricos, electrónicos, automóviles o de transporte o de transferencia de gas, de petróleo y de sus compuestos, en particular destinados para un uso en el campo de ultramar.
- 20 15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** cuando estos componentes de equipos de automóviles se encuentran en forma de tubos y/o de conectores, estos se utilizan en dispositivos de admisión de aire, de refrigeración, de transporte o de transferencia de carburantes o de fluidos, tales como, agua o aceite.