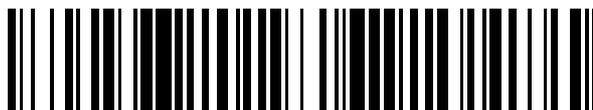


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 748**

51 Int. Cl.:

C08G 69/36 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

H01B 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2004 E 10173235 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2264083**

54 Título: **Estructura que comprende poliamidas semiaromáticas flexibles con una débil absorción de humedad**

30 Prioridad:

05.08.2003 FR 0309641

30.01.2004 FR 0400906

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

23.11.2015

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)

420, rue d'Estienne d'Orves

92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

BLONDEL, PHILIPPE;

BRIFFAUD, THIERRY;

LINEMANN, ANNETT;

EGRET, HÉLÈNE y

NOGUÉS, PIERRE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 551 748 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).

DESCRIPCION

Estructura que comprende poliamidas semiaromáticas flexibles con una débil absorción de humedad

5 [Campo de la invención]

La presente invención se refiere a poliamidas semiaromáticas flexibles con una débil absorción de la humedad. Estas poliamidas poseen también buenas propiedades de alargamiento. Estas poliamidas tienen una elevada resistencia termomecánica. Las poliamidas 6 y 6.6 tienen elevadas temperaturas de fusión, pero su transformación es difícil, y además, su absorción de agua es demasiado elevada, lo cual penaliza sus propiedades mecánicas y su resistencia al envejecimiento. Además, son muy rígidas para ser utilizadas como tuberías, y entonces es necesario reblandecerlas mediante plastificantes o modificadores del choque. Se pierden entonces todas las propiedades. Las poliamidas 12 y 11 son muy utilizadas en la industria del automóvil debido a sus notables propiedades mecánicas, su facilidad de empleo y su resistencia al envejecimiento. Sin embargo, más allá de 160°C de temperatura de servicio, su resistencia termomecánica no es suficiente. La invención se refiere a poliamidas que deben substituir las poliamidas 12 y 11, pero cuyo comportamiento termomecánico está mejorado, a la vez que conservan su facilidad de transformación y su flexibilidad.

20 [Técnica anterior y problema técnico]

Existen copoliamidas tereftálicas sobre la base de 6 (por ejemplo 6, 6/6,T ó 6/6,T ó incluso 6,1/6,T con la mayor parte de 6,T) que tienen los Tf muy elevados, por encima de los 300 °C. Estos productos son muy rígidos y su alargamiento a la rotura es inferior al 10 % lo cual impide su utilización en el campo de la extrusión de tubos. La patente EP 550314 es un ejemplo de copoliamidas 126,T. La patente US 3 843 611 describe las copoliamidas 12, 12/12,T. La patente US 5 708 125 describe las copoliamidas 10,6/10,T. Ninguna de estas clases citadas describe una eventual aptitud al envejecimiento. Además, ninguna de estas clases citadas describe la necesidad de poliamidas flexibles. La finalidad de la presente invención es encontrar unas poliamidas que tengan una resistencia al envejecimiento cuando son sometidas a una alta temperatura de servicio a la vez que permanecen flexibles. Se han descubierto ahora estas composiciones.

30 [Breve descripción de la invención]

La presente invención se refiere a unas estructuras que comprenden una capa constituida por una composición (C) y otras capas constituidas por otros materiales, comprendiendo dicha estructura :

- 35
- Una capa externa constituida por la composición (C),
 - Eventualmente, una capa de ligante,
 - Una capa interior, eventualmente conductora, constituida por poliamida alifática o por poliolefina o por una mezcla compatibilizada de poliamida y poliolefina,
 - 40 - Eventualmente, una capa conductora de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefina,

comprendiendo la composición (C) en peso, siendo 100 el total:

- 45
- de un 60 a un 99,5 % (de preferencia, de un 70 a un 93 %) de por lo menos una copoliamida de fórmula X/Y,Ar, en la cual:
 - Y significa los restos de una diamina alifática que tiene de 8 a 20 átomos de carbono,
 - Ar significa los restos de un diácido carboxílico aromático,
 - 50 - X significa, bien los restos del ácido aminoundecanoico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ de la lactama 12 ó del aminoácido correspondiente, o bien el motivo Y, x resto de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) que tiene entre 8 y 20 átomos de carbono, o bien el motivo Y, l resto de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico,
 - De un 0,5 a un 40 % (de preferencia de un 7 a un 30 %) de por lo menos un producto escogido entre los plastificantes, las nanocargas, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas, y los aditivos.
 - 55 - Eventualmente conteniendo dicha composición una poliamida alifática.

60 Ventajosamente, la viscosidad inherente de la copoliamida está comprendida entre 0,5 y 2 y de preferencia, entre 0,8 y 1,8.

La ventaja de estas composiciones es la débil absorción de agua, que no sobrepasa el 3,5 % y ventajosamente el 3 % en peso.

65 De preferencia, X/Y, Ar significa:

- el 11/10, T el cual resulta de la condensación del ácido aminoundecanoico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico,
- el 12/12, T el cual resulta de la condensación de la lactama 12, de la 1,12-dodecanodiamina y del ácido tereftálico,
- el 10, 10/10, T, el cual resulta de la condensación del ácido sebácico, de la 1,10 decanodiamina y del ácido tereftálico,
- el 10,1/10, T, el cual resulta de las condensación del ácido isoftálico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico.

Esta estructura es útil para hacer dispositivos de almacenamiento o de transferencia de fluidos, en particular en automóviles. La invención se refiere también a estos dispositivos. Estos dispositivos pueden ser depósitos, tuberías, recipientes. Estas estructuras pueden comprender otras capas constituidas por otros materiales.

Las composiciones de la invención pueden reemplazar los cauchos o los metales.

Las composiciones de la invención son útiles también como materiales para cables eléctricos y pueden reemplazar los polímeros fluorados.

Las composiciones de la invención son útiles como materiales para formulaciones con cargas: sin cargas magnéticas. Las composiciones de la invención sirven entonces de ligantes de este tipo de cargas.

Se ha descubierto también que añadiendo una poliamida alifática en las composiciones de la invención entonces mejora en gran manera el contenido termo - oxidativo. El contenido termo - oxidativo se define como la vida $\frac{1}{2}$ con una rotura de alargamiento que alcanza el 50 % del alargamiento inicial, es decir, el tiempo al cabo del cual el alargamiento a la rotura disminuye a la mitad. A título de ejemplo de poliamida alifática se puede citar la PA11, la PA12, la PA10, 10 (diamina C10 y diácido C10), la PA 12,12 (diamina C12 y diácido C12) las copoliamidas resultantes de la condensación de por lo menos dos lactamas (o de los aminoácidos correspondientes), las copoliamidas resultantes de la condensación de por lo menos una lactama, por lo menos una diamina y por lo menos un diácido, así como los PA alifáticos resultantes de la condensación de la hexametildiamina con un diácido C 10 a C 36 (por ejemplo el PA 6,10, el PA 6,12, el PA 6,14, y el PA 6,36). Es ventajoso que estas poliamidas sean miscibles con el PA X/Y, Ar citado más arriba. También es ventajoso que estas poliamidas tengan una absorción de agua en saturación inferior a un 3,5 %.

Es ventajoso que la cantidad de esta poliamida alifática que se añade, esté comprendida entre un 5 y un 40 % para respectivamente un 95 a un 60 % de PA X/Y, Ar.

Es ventajoso que la cantidad de esta poliamida alifática que se añade, contenga un catalizador orgánico o mineral que se ha añadido, bien sea en el curso de su preparación bien sea ulteriormente. De preferencia, se trata del ácido fosfórico o del ácido hipofosfórico. La cantidad de catalizador puede ser hasta 3000 ppm en relación a la cantidad de poliamida alifática y es ventajoso que sea entre 50 y 1000 ppm.

Por ejemplo, las composiciones de la invención en las cuales el PA es el 11/10, T y que contienen un 0,6 % en peso de un estabilizante térmico del tipo fenol, fosfito, yoduro de potasio (por ejemplo el yodo 101 ó 201 de Ciba speciality chemicals) tienen una semi-vida de 24 a 48 horas. Si a esta composición se añade un 30 % de PA 11 (para un 70 % de PA X/Y, Ar) que contenga 600 ppm de H3PO4, la semi-vida pasa a más de 1250 horas.

[Descripción detallada de la invención]

Cuando se trata de un diácido aromático, se pueden citar, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido bibenzoico, el ácido naftalen dicarboxílico, el ácido 4,4'- difenilen- dicarboxílico, el ácido bis (p-carboxifenil) metano, el ácido etilen bis p-benzoico, el ácido 1-4 tetrametilen bis (p- oxibenzoico), el ácido etilen bis (para oxibenzoico), el ácido 1,3-trimetilen bis (p-oxibenzoico). De preferencia se trata del ácido tereftálico, el cual se designa por "T".

Cuando se trata de "Y", la diamina puede ser una alfa-omega diamina de cadena recta. De preferencia, tiene de 9 a 14 átomos de carbono. Según una forma preferida se trata de la 1,10-decanodiamina. Puede ser ramificada o puede ser una mezcla de una diamina lineal (cadena recta) y una diamina ramificada.

Cuando se trata de "X" y más particularmente de "x" dentro de "Y", "x" es ventajosamente un diácido alfa-omega alifático de cadena recta. De preferencia tiene entre 9 y 14 átomos de carbono.

Cuando se trata de proporciones de X, Y y Ar, Y y Ar están en proporciones estequiométricas o muy próximas.

Ventajosamente, hay entre 0,5 y 0,7 moles de X por 1 mol de Y (ó un mol de Ar).

0,5 moles de X quiere decir también 0,5 moles de Y,x , es decir 0,5 moles de Y y 0,5 moles de x en el grupo Y,x. Del mismo modo, 0,5 moles de X quiere decir también 0,5 moles de Y, l, es decir 0,5 moles de Y y 0,5 moles de l en el grupo Y,l.

5 Cuando Y es una cadena larga, por ejemplo, por lo menos del orden de 15 a 18 átomos de carbono, entonces las proporciones de X pueden ser muy débiles hasta cero. La copoliámida se reduce a Y,Ar. La invención se refiere también a las composiciones precedentes en las cuales X/Y, Ar se ha convertido en Y, Ar e Y significan los restos de una diamina alifática que tiene de 10 a 20 (de preferencia, de 15 a 20 y con mayor preferencia, de 18 a 20) átomos de carbono.

10 Si X/Y, Ar significa el 10,10/10, T, entonces las proporciones de X pueden ser más elevadas y estar comprendidas entre 0,5 moles por 1 mol de Y y 1 mol por 0,05 moles de Y.

15 Como excepción a lo que se ha descrito más arriba, si X/Y, Ar significa el 10,l/10, T entonces la proporción de 10,1 es más elevada que la de 10,T.

20 Cuando se trata de un plastificante, éste se escoge entre los derivados de la benceno sulfonamida, como por ejemplo la n-butil benceno sulfonamida (BBSA), la etil tolueno sulfonamida o la N-ciclohexil tolueno sulfonamida; los ésteres de los ácidos hidroxibenzoicos, como por ejemplo el parahidroxibenzoato de etil-2 hexilo y el parahidroxibenzoato de decil-2 hexilo; los ésteres o los éteres del alcohol tetrahidrofurfurilo, como el oligoetilenoxitetrahidrofurfurilalcohol; los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico, como por ejemplo el oligoetilenoxi malonato. Se pueden citar también el decil hexil parahidroxibenzoato y el etilhexilparahidroxibenzoato. Un plastificante particularmente preferido es la n- butil benceno sulfonamida (BBSA).

25 Cuando se trata de nanocargas, se llaman así, partículas de cualquier forma, de las que por lo menos una de sus dimensiones es del orden del nanómetro. Ventajosamente, se trata de cargas lamelares exfoliables. En particular, las cargas lamelares exfoliables son silicatos y en especial arcillas tratadas organófilas; estas arcillas que se presentan bajo forma de pequeñas hojas se vuelven organófilas por intercalado entre las mismas de moléculas orgánicas o polímeros, y se obtienen en particular según un procedimiento como se describe en la patente US 5. 578. 672.

30 De preferencia, las arcillas utilizadas son del tipo smectita, bien sea de origen natural como son principalmente las montmorillonitas, las bentonitas, las saponitas, las hectoritas, las fluorhectoritas, las beidellitas, las stibensitas, las nontronitas, las stipulgitas, las attapulgitas, las illitas, las vermiculitas, las halositas, las stevensitas, las zeolitas, las tierras de batán y la mica, bien sean, de origen sintético como las permutitas.

35 A título de ejemplo, se pueden citar las arcillas organófilas citadas en la patente US 6117932. De preferencia, la arcilla está modificada con una substancia orgánica mediante una ligazón iónica con un ión onio de 6 átomos de carbono o más. Si el número de átomos de carbono es inferior a 6, el ión onio orgánico es demasiado hidrófilo y entonces la compatibilidad con el polímero (la mezcla de (A) y (B)) puede disminuir. A título de ejemplo de un ión onio orgánico, se pueden citar los iones hexilamonio, los iones octilamonio, los iones 2-etilhexilamonio, los iones dodecilamonio, los iones laurilamonio, los iones octadecilamonio (estearilamonio), los iones dioctildimetilamonio, los iones trioctilamonio, los iones diestearildimetilamonio, los iones esteariltrimetilamonio y los iones laurato de amonio. Se recomienda utilizar una arcilla con la superficie de contacto lo más grande posible con el polímero. Cuanto más grande es la superficie de contacto, más importante será la separación de las laminillas de arcilla. La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla está de preferencia comprendida entre 50 y 200 miliequivalentes por 100 g. Si la capacidad es inferior a 50, el intercambio de iones onio es insuficiente y la separación de las laminillas de arcilla puede ser difícil. Por el contrario, si la capacidad es superior a 200, la fuerza de unión entre las laminillas de arcilla es tan fuerte que la separación de las laminillas puede ser difícil. A título de ejemplo de arcilla, pueden citarse la smectita, la montmorillonita, la saponita, la hectorita, la beidellita, la stibensita, la nontronita, la vermiculita, la hallosita y la mica. Estas arcillas pueden ser de origen natural o sintético. La proporción del ión onio orgánico es ventajosamente entre 0,3 y 3 equivalentes de la capacidad de intercambio iónico de la arcilla. Si la proporción es inferior a 0,3, la separación de las laminillas de arcilla puede ser difícil. Si la proporción es superior a 3, puede ocurrir una degradación del polímero. La proporción de ión onio orgánico es de preferencia entre 0,5 y 2 equivalentes de la capacidad de intercambio iónico de la arcilla. Las nanocargas pueden añadirse a los monómeros y estar presentes durante la polimerización de la copoliámida o bien pueden ser añadidas después de la polimerización.

40 Cuando se trata de poliolefinas reticuladas, esta fase puede provenir, (i) de la reacción de dos poliolefinas con grupos reactivos entre sí, (ii) de poliolefinas difíciles, con una molécula diamino monomérica, oligomérica o polimérica, (iii), de una (o varias) poliolefinas insaturadas portadoras de insaturación y reticulables por ejemplo mediante peróxido. Cuando se trata de la reacción de dos poliolefinas, esta fase reticulada proviene por ejemplo de la reacción:

- 45
- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado
 - 65 - de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado

- eventualmente, de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfaomegaminocarboxílico.

5 Cuando se trata de poliolefinas reticuladas, a título de ejemplo, del producto (A), se pueden citar las que contienen etileno y un epóxido insaturado.

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

10 Cuando se trata de una poliolefina injertada mediante un epóxido insaturado, se entiende por poliolefina, los polímeros que comprenden motivos de poliolefinas como por ejemplo los motivos etileno, propileno, buteno-1, ó cualquier otra alfa olefina. A título de ejemplo se pueden citar:

- los polietilenos como por ejemplo los LDPE, HDPE, LLDPE ó VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno / propileno, los EPR (caucho etileno / propileno) o incluso los PE metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis monosite),
- los copolímeros en bloques estireno / etileno-buteno / estireno (SEBS), los copolímeros en bloques estireno / butadieno / estireno (SBS), los copolímeros en bloques estireno / isopreno / estireno (SIS), los copolímeros en bloques estireno / etileno-propileno / estireno, los etileno /propileno / dieno (EPDM).
- Los copolímeros de etileno con por lo menos un producto escogido entre las sales o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

25 Ventajosamente, la poliolefina se escoge 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 minutos 190 °C con 2,16 kg).

30 Cuando se trata de copolímeros del etileno y de un epóxido insaturado se pueden citar por ejemplo los copolímeros de etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado o los copolímeros del etileno, de un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser de hasta un 15 % en peso del copolímero y la cantidad de etileno de por lo menos un 50 % en peso.

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

35 De preferencia, el (met) acrilato de alquilo es de tal forma que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono. El MFI (índice de fluidez en estado fundido) de (A) puede estar por ejemplo entre 0,1 y 50 (g/10 minutos a 190 °C con 2,16 kg).

40 Ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo que pueden utilizarse, son especialmente el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de epóxidos insaturados que pueden utilizarse son especialmente:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos como por ejemplo el alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo, y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos como por ejemplo el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, 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.

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

A título de ejemplo del producto (B), se pueden citar los que contienen etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

55 (B) es, bien sea un copolímero de etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, o bien sea, una poliolefina injertada con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La poliolefina puede escogerse entre las poliolefinas citadas anteriormente y deben estar injertadas con un epóxido insaturado.

60 Ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado que pueden utilizarse como constituyente de (B), son especialmente el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, el anhídrido tetrahidroftálico.

A título de ejemplo, pueden citarse los copolímeros del etileno de un (met) acrilato de alquilo, de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y los copolímeros del etileno de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

5 La cantidad de anhídrido carboxílico insaturado puede ser hasta un 15 % en peso del copolímero, y la cantidad de etileno por lo menos, un 50 % en peso.

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

El (met) acrilato de alquilo puede escogerse entre los mencionados más arriba.

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

Según otra forma de la invención, (B) puede escogerse entre los ácidos policarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, y sus anhídridos parciales o totales.

20 A título de ejemplo de ácidos alifáticos se pueden citar 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.

25 A título de ejemplo de ácidos alicíclicos se pueden citar el ácido ciclopentano dicarboxílico, el ácido ciclohexano dicarboxílico, el ácido hexano tricarboxílico, el ácido metilciclopentano dicarboxílico, el ácido tetra hidrofáltico, el ácido endometilen tetra hidrofáltico y el ácido metilendometilen-tetrahidrofáltico.

30 A título de ejemplo de ácidos aromáticos se pueden citar el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el ácido trimesico, el ácido piromelítico.

A título de ejemplo de anhídridos se pueden citar los anhídridos parciales o totales de estos ácidos precedentes.

Se utiliza ventajosamente el ácido adípico.

35 No nos apartaríamos del marco de la invención si una parte del copolímero (B) se reemplazara por un copolímero etileno-ácido acrílico o un copolímero etileno-anhídrido maleico, estando el anhídrido maleico total o parcialmente hidrolizado. Estos copolímeros pueden comprender también un (met)acrilato de alquilo, pudiendo representar esta parte hasta un 30 % de (B).

40 Cuando el producto (C) comprende un ácido carboxílico insaturado, se pueden citar a título de ejemplo, los productos (B) hidrolizados total o parcialmente. (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.

45 Pueden citarse todavía los copolímeros del etileno, de un (met) acrilato de alquilo y del ácido acrílico.

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

50 La cantidad de ácido puede ser hasta de un 10 % en peso y de preferencia de un 0,5 a un 5 %. La cantidad de (met) acrilato es de un 5 a un 40 % en peso.

(C) puede ser también escogido entre los ácidos alfaomegaaminocarboxílicos, como por ejemplo, el $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COOH}$ y $\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$ y de preferencia el ácido aminoundecanoico.

55 La proporción de (A) y (B) necesaria para formar la fase reticulada viene determinada según las reglas habituales de la técnica, por el número de funciones reactivas presente en (A) y en (B).

60 Por ejemplo, en las fases reticuladas que contienen (C) escogido entre los ácidos alfaomegaaminocarboxílicos, 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 carboxílicos insaturado, las proporciones son de tal manera que la relación entre las funciones anhídrido y las funciones epóxido es cercana a 1.

La cantidad de ácido alfaomegaaminocarboxílico es entonces de un 0,1 a un 3 % y de preferencia de un 0,5 a un 1,5 % de (A) y (B).

Si se trata de (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, es decir que (C) se ha escogido por ejemplo entre los copolímeros etileno / (met)acrilato de alquilo / ácido acrílico, la cantidad de (C) y (B) puede estar escogida de tal manera que el número de funciones ácido y de funciones anhídrido sea por lo menos igual al número de funciones epóxido y ventajosamente se utilizan los productos (B) y (C) de manera de que (C) representa de un 20 a un 80 % en peso de (B) y de preferencia es de un 20 a un 50 %.

No se saldría del marco de la invención si se añadiera un catalizador.

Estos catalizadores se utilizan generalmente para las reacciones entre los epoxi 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), se pueden citar principalmente:

- las aminas terciarias, como por ejemplo, la dimetilaurilamina, la dimetilestearilamina, la N- butilmorfolina, la N,N-dimetilciclohexilamina, la bencildimetilamina, la piridina, la dimetilamino-4-piridina, el metil-1-imidazol, la tetrametiletilhidrazina, la N,N-dimetilpiperazina, la N,N,N',N'- tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias con 16 a 18 carbonos y conocidas con el nombre de dimetilsulfamina
- el 1,4-diaza biciclo [2, 2, 2] octano (DABCO)
- las fosfinas terciarias, como por ejemplo, la trifenilfosfina
- los alquilditiocarbamatos de zinc.

La cantidad de estos catalizadores es ventajosamente de un 0,1 a un 3 % y de preferencia, de un 0,5 a un 1 % de (A) + (B) + (C).

Cuando se trata de poliolefinas no reticuladas se pueden citar las poliolefinas descritas en el párrafo precedente y destinadas a ser injertadas con grupos reactivos. Se pueden todavía citar los productos (A) ó (B) ó (C) del párrafo precedente pero utilizados solos para no reticular. A título de ejemplo, se pueden citar los elastómeros EPR, EPDM los cuales pueden ser injertados para facilitar su compatibilización con la copoliámida. Todavía se pueden citar los elastómeros acrílicos, por ejemplo los del tipo NBR, HNBR, X-NBR.

Cuando se trata de la preparación de composiciones (C), se pueden utilizar todos los procedimientos convencionales de síntesis de poliamidas y copoliámidas.

Las composiciones según la invención pueden comprender además por lo menos un aditivo escogido entre:

- los colorantes ;
- los pigmentos ;
- los abrillantadores ;
- los antioxidantes ;
- los ignifugantes ;
- los estabilizantes UV ;
- los agentes nucleantes.

En un modo de realización, la presente invención se refiere también a estructuras que comprenden (descritas desde la capa más externa del objeto hasta la capa interior):

- una capa externa constituida por una composición (C),
- eventualmente una capa de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefinas como las que se han descrito anteriormente,
- eventualmente una capa de ligante,
- una capa central constituida por un material barrera escogido esencialmente entre EVOH, polímeros fluorados, PPS, PBN, policetona alifática, PA-MXD6, LCP, polímeros nanocompuestos y una aleación que tiene por matriz uno de dichos materiales,
- eventualmente una capa de ligante,
- una capa interior, eventualmente conductora, constituida por poliamida alifática o poliolefinas o una mezcla compatibilizada de los dos, como se ha descrito anteriormente,
- eventualmente, una capa conductora de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefina como se ha descrito anteriormente (esta capa se convierte en la capa interior).

Se entiende por ligante, cualquier material polímero susceptible de conferir a la estructura el nivel de adhesión entre capas requeridas para la aplicación. Estos ligantes son conocidos por sí mismos. Se pueden citar a título de ejemplo las poliolefinas funcionalizadas y de preferencia injertadas con anhídrido maleico, o las copoliámidas o las mezclas de copoliámidas.

Se describe ahora con mayor detalle, la composición de la capa constituida por poliamida alifática o por poliolefina o una mezcla compatibilizada de los dos.

Se entiende por poliamida alifática los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, como por ejemplo los ácidos aminocaproicos, el amino-7-heptanoico, el amino-11-undecanoico y el amino-12-dodecanoico, o de una o varias lactamas, como por ejemplo, la caprolactama, la piperidolactama y la laurilactama;
- de una o varias sales o mezclas de diamina, como por ejemplo la hexametildiamina, la dodecametilendiamina, con diácidos, como por ejemplo, los ácidos adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

Se pueden utilizar también ventajosamente las copoliamidas. Se pueden citar las copoliamidas resultantes de la condensación de por lo menos dos ácidos alfa omega amino- carboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y un ácido alfa omega amino carboxílico. Se pueden todavía citar las copoliamidas resultantes de la condensación de por lo menos un ácido alfa omega aminocarboxílico (o una lactama), por lo menos una diamina y por lo menos un ácido dicarboxílico.

Se pueden utilizar el PA 6 y el PA 6-6.

Las poliamidas alifáticas pueden ser escogidas también entre el PA 11, el PA 12, las poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática con 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático con 9 a 12 de átomos de carbono, y las copoliamidas 11/12 bien sea con más de un 90 % de motivos 11, ó bien sea con más de un 90 % de motivos 12.

A título de ejemplo de poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática con 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático con 9 a 12 átomos de carbono, se pueden citar:

- el PA 6-12 resultante de la condensación de la hexametildiamina y del ácido 1,12-dodecanodioico,
- el PA 9-12 resultante de la condensación de la diamina en el carbono 9 y del ácido 1,12- dodecanodioico,
- el PA 10-10 resultante de la condensación de la diamina en el carbono 10 y del ácido 1,10-decanodioico,
- el PA 10-12 resultante de la condensación de la diamina en el carbono 9 y del ácido 1,12-dodecanodioico.

En cuanto a las copoliamidas 11/12 con más de un 90 % de motivos 11 ó bien con más de un 90 % de motivos 12, resultan de la condensación del ácido amino 1-undecanoico con la laurilactama (o el ácido amino alfa omega en el carbono 12).

Las poliolefinas ya han sido descritas anteriormente. Se pueden utilizar poliolefinas funcionalizadas o no funcionalizadas.

Cuando se trata de mezclas compatibilizadas de poliamida alifática y de poliolefina, son ventajosamente con una matriz de poliamida.

Según una primera forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina, la poliolefina comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE) e (ii) una mezcla de un polietileno y de un polímero escogido entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno, estando la mezcla coinjertada con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

Según una variante de esta primera forma de la invención, la poliolefinas comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE), (ii) un polímero escogido entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno, estando este polímero (ii) injertado con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, y eventualmente (iii) un polímero escogido entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno.

Según una segunda forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina, la poliolefina comprende (i) polipropileno y (ii) una poliolefina que resulta de la reacción de una poliamida con un copolímero que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

Según una tercera forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina, la poliolefina comprende (i) un polietileno del tipo EVA, LLDPE, VLDPE ó metaloceno e (ii) un copolímero de etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico.

Según una cuarta forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina, la poliolefina comprende dos polímeros funcionalizados que comprenden por lo menos un 50 % en moles de motivos etileno y que pueden reaccionar para formar una fase reticulada.

Cuando se trata de la primera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso) :

ES 2 551 748 T3

de un 50 a un 75 % de poliamida,
de un 5 a un 15 % de mezcla coinjertada
siendo el complemento, polietileno de alta densidad.

5 Cuando se trata de la variante de la primera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso) :

de un 50 a un 75 % de poliamida,
de un 5 a un 25 % (ventajosamente de unas 15 a un 25 %) de (ii) injertado,
10 de un 0 a un 10 % de (iii),
siendo el complemento, polietileno de alta densidad.

Cuando se trata de la segunda forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso), siendo el total un 100 %:

15 de un 50 a un 75 % de poliamida,
de un 20 a un 30 % de polipropileno
de un 3 a un 10 % de una poliolefina que resulta de la reacción de una poliamida con un copolímero que contiene propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

20 Cuando se trata de la tercera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

de un 50 a un 75 % de poliamida,
de un 5 a un 15 % de un copolímero etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico, siendo el
25 complemento un polietileno del tipo EVA, LLDPE, VLDPE ó metaloceno.

Cuando se trata de la cuarta forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

de un 40 a un 95 % de poliamida,
de un 60 a un 5 % de una mezcla de un copolímero etileno - (met) acrilato de alquilo - anhídrido maleico y de un
30 copolímero etileno - (met)acrilato de alquilo - metacrilato de glicidilo.

[Ejemplos]

Ejemplo 1 : realización de un 11/10,T : 0,7/1,1 en moles

35 En un reactor de 100 litros cargamos 12,2 kilos de ácido tereftálico 12,65 kilos de decanodiamina, 10,15 kilos de amino 11 undecanoico, 10 litros de agua, 175 g de ácido esteárico como limitador de la cadena, y 1,4 g de siliconol 1000 como antiespumante.

40 Se calienta a 150 °C y se deja durante 2 horas en reposo a 5 bars. A continuación calentamos hasta 270 °C esperando suficientemente para alcanzar los 270 °C a 20 bars.

Se mantiene hasta la presión atmosférica en 2 horas y se realiza la poli en corriente de nitrógeno durante 45 minutos.

45 La viscosidad inherente en el metacresol es de 1,27 dl/g. El MFI a 275 °C y 2,16 kilos es de 3,0 g/10 minutos. La DSC (norma ISO 11357 20 °C / minuto) da dos picos de fusión a 243 °C y 259 °C en el segundo calentamiento. En DMA en seco, la tangente delta es aproximadamente 100 °C.

Condiciones operatorias :

- Aparato : RSA2 Tensión
- Temperatura : de -100 °C a 300 °C
- Subida de temperatura : pendiente de 5° C por minuto
- Geometría : Tensión
- Frecuencia: 10 rad/s
- Acondicionamiento : 1 noche a 80 ° C/vacío

55

Composición		Mezcla efectuada sobre Werner® 30
PA 11/10,T		99,4
Yodo P201, yoduro de potasio y yoduro de cobre	Tipo probeta	0,6
Módulo de tracción	ISO 527	2020 MPa
Rotura al alargamiento	ISO 527	150 %
Umbral de restricción	ISO 527	60 MPa

ES 2 551 748 T3

Módulo de flexión	80 x 10 x 4	1790 MPa
Impacto Charpy AE		
Resiliencia + 23 °C	80 x 10 x 4	10,4 ± 0,6 kJ/m ²
Resiliencia – 40 °C	80 x 10 x 4	8,2 ± 0,6 kJ/m ²

La absorción de agua a saturación en agua a 100 °C durante 8 días, es de un 2,4 %. El producto resiste la acción del cloruro de zinc.

5

Ejemplo 2: realización de un 10. 10 / 10,T : 0,7 / 1,1 en moles

En un reactor de 100 litros, cargamos 10,24 kilos de ácido tereftálico, 18,05 kilos de decanodiamina, 8,71 kilos de ácido sebáico, 10 litros de agua, 185 g de ácido esteárico como limitador de cadena y 1,5 g de siliconol 1000 como antiespumante. Se calienta a 150 °C y se deja 2 horas en reposo a 4,5 bars. A continuación, calentamos hasta 280 °C esperando lo suficiente para alcanzar 280 °C a 20 bars. Se espera hasta alcanzar la presión atmosférica en 2 horas y se realiza la poli en corriente de nitrógeno en 60 minutos.

10

La viscosidad inherente en el metacresol es de 1,25 dl/g. El MFI a 275 °C con 2,16 kilos es de 5g/10 minutos. La DSC da dos picos de fusión a 240 y 255 °C.

15

La tangente delta en DMA en seco sobre barras de 80 x 10 x 4 es de 85 °C.

Ejemplo 3: mejora de la resistencia térmica : se mide mediante la ½ vida por la pérdida de elongación a un 50 % relativo

20

Estabilización a 0,6 % de yodo 201 por compuesto WERNER 30	Alargamiento a la rotura inicial en % IFC	Alargamiento a la rotura después de 48 horas a 140 °C	% relativo	Alargamiento a la rotura después de 2016 horas a 140 °C	% relativo
1110,T	175	25	14	nm*	nm
11/10,T + 13 % BBSA (plastificante)	240	25	10	nm	nm
11/10,T + 13 % cocktail LT**	140	25	18	nm	nm
11/10,T + 13% BBSA +13% cocktail LT**	180	60	33	nm	nm
11/10,T + 30% PA11	147	95	65	129	88

nm* = no medido puesto que el % relativo es inferior a un 50 %
cocktail LT** : lotader 4700 (50 %) + lotader AX 8900 (25 %) + lucalène 3110 (25 %)
Lotader AX 8900 es un copolímero etileno metacrilato de glicidilo con un 8 % de GMA y de FMI 5 (190 °C-2,16kg)
Lotader 4700 es un copolímero etileno-acrilato de etilo-MAH con un 30 % de acrilato y 12 % de MAH.
Lucalène 3110 = copolímero etileno/acrilato de butilo / ácido acrílico de composición en peso 88 / 8 / 4 (BASF)

Ejemplo 4: mejora de la resistencia térmica: ensayo sobre tubos después de 72 horas a 150 °C y un impacto a 40 °C

25

PA 11/10,T		86,4	86,4	73,4	68,5	68,5
BBSA		13		13	4	5
lotader 4700			6,5	6,5	8	5
lotader ax8900			3,25	3,25	4	2,5
Lucalene 3110			3,25	3,25	4	2,5
Anti 6		0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
PA11					10	15

ES 2 551 748 T3

MM negro euthylen 6005-c4					0,9	0,9
	Tipo probeta					
Módulo de flexión MPA	80 x 10 x 4	1020	1430	580	1250 MPa	1270 MPa
Impacto charpy AE						
Resiliencia +23°C kj/m ²	80 x 10 x 4	11,9 ± 1,2	23,4 ± 2,1	107 ± 1	59,9 ± 4	20,1 ± 1,5
Resiliencia -40°C kj/m ²	80 x 10 x 4	3,3 ± 0,3	12,0 ± 1,7	5,3 ± 0,2	9,5 ± 1,3	8,3 ± 0,3
Impacto a -60°C sobre tubos después de 72 h00 a 150°C	Tubo 6 x 8	ROTURA	ROTURA	ROTURA	NO ROTURA	NO ROTURA
Impacto a -50°C sobre tubos después de 192 h00 a 150°C	Tubo de 6 x 8	ROTURA	ROTURA	ROTURA	NO ROTURA	NO ROTURA
Impacto a -40°C sobre tubos después de 72 h00 a 160°C	Tubo de 6 x 8	ROTURA	ROTURA	ROTURA	NO ROTURA	NO ROTURA

Resumen

Estructura que comprende poliamidas semiaromáticas flexibles con una débil absorción de humedad

- 5 La presente invención se refiere a una estructura que comprende por lo menos una capa constituida por una composición (C) y por otras capas constituidas por otros materiales, comprendiendo la composición (C), en peso, siendo el total de 100 :
- 10 - de un 60 a un 99,5 % de por lo menos una copoliamida de fórmula X/Y, Ar, en la cual:
- Y representa los restos de una diamina alifática de 8 a 20 átomos de carbono,
 - Ar representa los restos de un diácido carboxílico aromático,
 - X representa bien sea los restos del ácido aminoundecanoico NH₂-(CH₂)₁₀-COOH, de la lactama 12 ó
- 15 del aminoácido correspondiente, o bien el motivo de Y, x resto de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) de 8 a 20 átomos de carbono, o bien todavía el motivo Y, l resto de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico,
- 20 - de un 0,5 a un 40 % de por lo menos un producto escogido entre los plastificantes, las nanocargas, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas y aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Estructura que comprende por lo menos una capa constituida por una composición (C) y otras capas constituidas por otros materiales, comprendiendo la estructura :

- una capa externa constituida por la composición (C),
- eventualmente una capa de ligante,
- una capa interior, eventualmente conductora, constituida por poliamina alifática, por poliolefina o por una mezcla compatibilizada de poliamina alifática y de poliolefina,
- eventualmente, una capa conductora de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefina,

comprendiendo la composición (C), en peso, siendo el total de 100 :

- de un 60 a un 99,5 % de por lo menos una copoliamida de fórmula X/Y, Ar, en la cual:
 - Y representa los restos de una diamina alifática que tiene de 8 a 20 átomos de carbono,
 - Ar representa los restos de un diácido carboxílico aromático,
 - X representa bien sea los restos del ácido aminoundecanoico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$, de la lactama 12 ó del aminoácido correspondiente, bien sea el motivo Y, x resto de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) entre 8 y 20 átomos de carbono, o bien sea el motivo Y, l resto de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico,
- de un 0,5 a un 40 % de por lo menos un producto escogido entre los plastificantes, las nanocargas, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas y los aditivos
- dicha composición comprendiendo eventualmente una poliamida alifática.

2. Estructura según la reivindicación 1, caracterizada porque, la cantidad de poliamina alifática está comprendida entre un 5 y un 40 % por respectivamente un 95 a un 60 % de copoliamida X/Y, Ar.

3. Estructura según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque, Ar representa el ácido tereftálico.

4. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque, la diamina "Y" es una alfa omega diamina de cadena recta de 9 a 14 átomos de carbono, de preferencia la 1,10-decanodiamina.

5. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque, la composición (C) comprende de un 70 a un 93 % en peso de por lo menos una copoliamida X/Y, Ar.

6. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque, la composición (C) comprende de un 7 a un 30 % en peso de por lo menos un producto escogido entre los plastificantes, las nanocargas, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas y aditivos.

7. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque, tiene entre 0,5 y 0,7 moles de X por 1 mol de Y (ó 1 mol de Ar).

8. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque X/Y,Ar representa la copoliamida :

- 11/10,T que resulta de la condensación del ácido aminoundecanoico, de la 1,10- decanodiamina y del ácido tereftálico,
- 12 /12,T que resulta de la condensación de la lactama 12, de la 1,12-dodecanodiamina y del ácido tereftálico,
- 10, 10 /10,T que resulta de la condensación del ácido sebácico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico, o
- 10, 1/10,T que resulta de la condensación del ácido isoftálico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico.

9. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque, la misma comprende :

- una capa externa constituida por la composición (C),
- eventualmente una capa de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefina,
- eventualmente, una capa de ligante,

ES 2 551 748 T3

- una capa central constituida esencialmente por un material barrera escogido entre el EVOH, los polímeros fluorados, el PPS, el PBN, una policetona alifática, en PA- MXD6, un LCP, los polímeros nano compósitos y una aleación que tiene por matriz uno de dichos materiales,
 - eventualmente, una capa de ligante,
- 5
- una capa interna, eventualmente conductora, constituida por poliamida alifática, poliolefina o una mezcla compatibilizada de poliamida alifática y de poliolefina,
 - eventualmente, una capa conductora de poliamida alifática o de una mezcla de poliamida alifática y de poliolefina.
- 10
10. Dispositivo de almacenamiento o de transferencia de fluidos, el cual comprende una estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.