

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 876**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
B32B 27/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2012** **PCT/FR2012/052276**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013** **WO13054026**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012** **E 12780229 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2766432**

54 Título: **Composición flexible a base de poliamida semi-aromática, su proceso de preparación y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

13.10.2011 FR 1159261
17.02.2012 FR 1251460

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BLONDEL, PHILIPPE y
CAREMIAUX, CHRISTOPHE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 670 876 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 flexible a base de poliamida semi-aromática, su proceso de preparación y sus utilizaciones

La presente invención tiene como objeto una composición flexible que comprende, al menos, una poliamida semi-aromática, al menos una poliolefina reticulada y al menos un plastificante, su proceso de preparación, así como sus utilizaciones, en concreto en la fabricación de objetos diversos, como bienes de consumo comunes tales como equipos eléctricos, electrónicos o de automoción, material quirúrgico, envases o incluso artículos deportivos.

Técnica anterior y problema técnico

En la industria automovilística, por ejemplo, las composiciones a base de una o varias poliamidas semi-aromáticas se utilizan cada vez más, debido a las notables propiedades termomecánicas que confieren a las piezas realizadas a partir de tales composiciones.

Para adaptar de la mejor forma posible las propiedades termomecánicas de estas piezas, las composiciones a base de poliamida(s) semi-aromática(s), a partir de las cuales se fabrican estas piezas, pueden comprender uno o más polímeros y/o aditivos distintos.

El documento EP 1 505 099 A2 describe en concreto una composición de poliamida que comprende de 60 a 99,5% en peso de al menos una copoliamida y de 0,5 a 40% en peso de al menos un producto seleccionado entre plastificantes, nanocargas, poliolefinas, poliolefinas reticuladas y aditivos, estando dados los contenidos ponderales con respecto al peso total de la composición. Esta composición se describe como una composición flexible de baja absorción de agua, que tiene una potencia termomecánica elevada y que es fácil de transformar.

Más particularmente, como se muestra en las tablas del citado documento EP 1 505 099 A2, se observa que se puede bajar el módulo de flexión de una pieza de ensayo realizada a partir de una composición de poliamida semi-aromática por adición de un plastificante y/o de una poliolefina reticulada.

La adición de un plastificante a una poliamida semi-aromática permite bajar de manera significativa el módulo de flexión. No obstante, se observa que cuanto más aumenta el contenido ponderal en plastificante en la composición de poliamida semi-aromática, más disminuye el módulo de flexión pero más disminuyen las propiedades de resistencia al choque frío (evaluadas por la medición del choque Charpy a -40°C). Por otro lado, se constata que, durante la extrusión de tal composición que comprende una poliamida semi-aromática y un plastificante, se forma tanto más humo que el contenido en plastificante es importante.

La adición de una poliolefina reticulada a una poliamida semi-aromática permite bajar, igualmente, el módulo de flexión. No obstante, para alcanzar valores del módulo de flexión del orden de 600 a 700 MPa, debe añadirse, como mínimo, de 40 a 45% en peso del peso total de la composición formada por la poliamida semi-aromática y la poliolefina reticulada. Con tales proporciones ponderales, se obtiene una morfología de aleación no nodular (inversión de fase) que es excluyente de una transformación por extrusión de tal composición. Por lo tanto, no es posible obtener un tubo extruido.

La adición de una poliolefina reticulada y de un plastificante a una poliamida semi-aromática es otra forma que permite bajar igualmente de manera muy significativa el módulo de flexión. Pero se observa aquí incluso que las propiedades de resistencia al choque frío no son satisfactorias. También, para mejorar estas propiedades mecánicas al frío, se añade una poliamida alifática que tiene el efecto de endurecer el material.

Así pues, existe una necesidad real de encontrar nuevas composiciones que permitan formar piezas que presenten simultáneamente:

- un comportamiento muy bueno a alta temperatura, en concreto a temperaturas de servicio de al menos 160°C,
- una resistencia muy buena al envejecimiento que puede evaluarse, en concreto, por mediciones termo-oxidativas que determinan el tiempo necesario para disminuir a la mitad el alargamiento a la rotura de las muestras,
- propiedades mecánicas muy buenas, en particular una resistencia al choque frío se traduce en un valor de choque Charpy a -40°C al menos superior o igual a 7 kJ/m, midiéndose este valor según la norma ISO 179-1eA, y
- un módulo de flexión inferior o igual a 800 MPa, ventajosamente inferior o igual a 700 MPa y, preferentemente, inferior o igual a 600 MPa, midiéndose este módulo según la norma ISO 178-93.

Por otro lado, el conjunto de propiedades que acaban de enumerarse no debe conseguirse a expensas de un proceso de transformación por extrusión, por coextrusión o por extrusión-soplado. En otras palabras, se pretende obtener piezas extruidas (coextruidas o extruidas-sopladas), en particular tubos, cuyas superficies interior y exterior presenten un

aspecto homogéneo y liso. En efecto, un aspecto no regular de estas superficies externas de los tubos extruidos puede tener consecuencias perjudiciales sobre las propiedades mecánicas de los tubos.

Se pretende evitar, igualmente, la formación de humos durante esta etapa de transformación.

Breve descripción de la invención

- 5 Sorprendentemente, el demandante ha encontrado que esta doble necesidad, en términos de propiedades y de transformación, se consigue mediante una composición del tipo citado previamente, en concreto una composición que comprende, al menos, una poliamida semi-aromática, al menos un plastificante y al menos una poliolefina reticulada, obteniéndose la poliolefina reticulada a partir de al menos un producto (A) que comprende un epóxido insaturado y de al menos un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.
- 10 Según la invención, la composición comprende las siguientes proporciones ponderales respectivas de los compuestos que acaban de citarse, dándose los porcentajes ponderales con respecto al peso total de la composición:
- de 33 a 40% en peso de al menos una poliolefina reticulada tal como se ha definido anteriormente,
 - de 3 a 10% en peso de al menos un plastificante, y
 - siendo el resto al menos una poliamida semi-aromática,

- 15 con contenidos ponderales en (A) y (B), denotados respectivamente [A] y [B], tales que la relación [B] / [A] está comprendida entre 3 y 14.

20 Gracias a esta elección particular de proporciones ponderales respectivas en poliolefina(s) reticulada(s), plastificante(s) y poliamida(s) semi-aromática(s), por una parte, y de contenidos ponderales en (A) y (B), por otra parte, la composición según la invención permite obtener piezas que presentan propiedades termomecánicas y flexibilidad notables. Tales piezas, cuando se obtienen por extrusión, presentan además la ventaja de tener las superficies externas lisas. Durante esta etapa de transformación, se forma poco o nada de depósito al nivel del tornillo y/o de la hilera de extrusión, denominado igualmente "lágrimas de las hileras", lo que representa una ventaja para la producción de tubos y el mantenimiento del material de extrusión.

25 La invención se refiere igualmente de un proceso de preparación de la composición, así como sobre sus utilizaciones, en concreto como capa constitutiva de una estructura que puede ser monocapa o multicapa.

La invención se refiere, finalmente, de una pieza formada, en su totalidad o en parte, a partir de una composición según la invención así como sobre las utilizaciones de tal pieza.

Descripción detallada de la invención

30 Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención surgirán incluso más claramente tras la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

La nomenclatura utilizada para definir las poliamidas se describe en la norma ISO 1874-1:1992 "*Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1: Désignation*", en concreto en la página 3 (tablas 1 y 2) y la conoce bien el experto en la materia.

35 Se afirma también que las expresiones "*comprendido entre... y...*" y "*de... a...*" utilizadas en la presente descripción deben entenderse como que incluyen cada uno de los límites mencionados.

La poliamida semi-aromática

La composición según la invención comprende, al menos, una poliamida semi-aromática.

Esta poliamida semi-aromática comprende, al menos, un primer resto de repetición semi-aromático que se obtiene a partir de la policondensación de una diamina y de un ácido dicarboxílico aromático.

40 La diamina comprende ventajosamente entre 4 y 36 átomos de carbono.

La diamina puede seleccionarse entre las diaminas alifáticas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas. Estas diaminas pueden ser lineales. Estas pueden estar, igualmente, ramificadas y contener al menos una ramificación alquilo en la cadena principal, esta ramificación alquilo puede ser, ella misma, lineal o ramificada.

- 5 Cuando la diamina es alifática y lineal, esta responde a la fórmula $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$. Esta puede seleccionarse también entre butanodiamina ($x=4$), pentanodiamina ($x=5$), hexanodiamina también denominada hexametilén-diamina ($x=6$), 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 ($x=18$), octadecenodiamina ($x=18$), eicosanodiamina ($x=20$), docosanodiamina ($x=22$) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos. Tales diaminas presentan todas la ventaja de poder ser de origen biológico y contener carbono orgánico obtenido a partir de biomasa, que podrá determinarse según la norma ASTM D6866.
- 10 Cuando la diamina es cicloalifática, esta puede seleccionarse 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-amino-ciclohexil)butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM o MACM), p-bis(aminociclohexil)-metano (PACM) e isopropilidendi(ciclohexilamina) (PACP). La diamina cicloalifática puede contener, igualmente, los siguientes esqueletos carbonados: norbornil metano, ciclohexilmetano, diciticlohexilpropano, di(metilciclohexil), di(metilciclohexil) propano. Se da una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas en la publicación "Cycloaliphatic Amines" (Enciclopedia de Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4ª Edición (1992), pág. 386-405).
- 15 Cuando la diamina es alquilaromática, esta puede seleccionarse entre 1,3-xililén diamina y 1,4-xililén diamina.
- De manera ventajosa, la diamina es una diamina alifática.
- De manera preferida, la diamina es una diamina alifática lineal.
- 20 El ácido dicarboxílico aromático puede seleccionarse entre ácido tereftálico (denotado T), ácido isoftálico (denotado I), ácido ftálico y ácidos naftalénicos. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos que acaban de citarse pueden comprender, igualmente, una o varias ramificaciones alquilo, pudiendo ser estas ramificaciones alquilo, ellas mismas, lineales o ramificadas. Puede citarse también el ácido 2-metil-tereftálico.
- De manera ventajosa, la poliamida semi-aromática presenta una temperatura de fusión superior a 230°C, ventajosamente comprendida entre 230°C y 310°C, y más particularmente comprendida entre 240°C y 280°C.
- De manera más particularmente preferida, el ácido dicarboxílico aromático es el ácido tereftálico (T).
- 25 Según una versión particular de la invención, la poliamida semi-aromática puede comprender más de 50% en moles de primer(os) resto(s) de repetición, ventajosamente más de 60% en moles.
- Se puede prever la utilización de una poliamida semi-aromática constituida por 100% en moles de uno o varios primeros restos de repetición.
- 30 En particular, según un primer aspecto de la invención, esta poliamida semi-aromática puede ser un homopolímero y estar constituida sólo por primeros restos de repetición obtenidos de la reacción de policondensación de una diamina y de un ácido dicarboxílico aromático.
- Así pues, la poliamida semi-aromática puede seleccionarse entre las homopoliamidas 6.T, 9.T, 10.T, 11.T, 12.T, 14.T, 18.T, 6.I, 9.I, 10.I, 11.I, 12.I, 14.I y 18.I.
- 35 Según un segundo aspecto de la invención, esta poliamida semi-aromática puede ser un copolímero constituido por primeros restos de repetición obtenidos de la reacción de policondensación de una diamina y de dos ácidos dicarboxílicos aromáticos o de la reacción de policondensación de dos diaminas y de un ácido dicarboxílico aromático.
- Así pues, en el primer caso, la poliamida semi-aromática puede seleccionarse entre las copoliamidas 6.T/6.I, 9.T/9.I, 10.T/10.I, 11.T/11.I y 12.T/12.I. En el segundo caso, la poliamida semi-aromática puede seleccionarse entre las copoliamidas 6.T/9.T, 6.T/10.T, 6.T/11.T, 6.T/12.T, 9.T/10.T, 9.T/11.T, 9.T/12.T, 10.T/11.T, 10.T/12.T y 11.T/12.T. Puede establecerse una lista similar, reemplazando el ácido tereftálico (T) por el ácido isoftálico (I).
- 40 Según un tercer aspecto de la invención, esta poliamida semi-aromática puede ser un copolímero que comprende primeros restos de repetición obtenidos de la reacción de policondensación de al menos dos diaminas y de al menos dos ácidos dicarboxílicos aromáticos.
- 45 Además de este al menos un primer resto de repetición semi-aromático que acaba de detallarse y que se obtiene a partir de la policondensación de una diamina y de un ácido dicarboxílico aromático, la poliamida semi-aromática de la composición según la invención puede comprender, igualmente, al menos un segundo resto de repetición, siendo este segundo resto de repetición necesariamente distinto del primer o primeros restos de repetición.

Este segundo resto de repetición puede seleccionarse entre el grupo constituido por un resto obtenido a partir de un ácido aminocarboxílico, de un resto obtenido a partir de una lactama y de un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), representando "a" el número de átomos de carbono de la diamina y presentando "b" el número de átomos de carbono del diácido.

5 Ventajosamente, cada uno de a y b está comprendido entre 4 y 36.

Cuando este segundo resto de repetición se obtiene a partir de un ácido aminocarboxílico, este ácido aminocarboxílico puede seleccionarse entre ácido 9-aminononanoico (9), ácido 10-aminodecanoico (10), ácido 10-aminoundecanoico (11), ácido 12-aminododecanoico (12) y ácido 11-aminoundecanoico (11). El ácido aminocarboxílico, igualmente, puede estar ramificado. A título de ejemplo, se puede citar el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

10 Cuando este segundo resto de repetición se obtiene a partir de una lactama, esta lactama puede seleccionarse entre pirrolidinona, 2-piperidinona, enantolactama, caprilolactama, pelargolactama, decanolactama (10), undecanolactama (11) y laurilactama (12).

15 Cuando este segundo resto de repetición es un resto que responde a la fórmula (diamina en Ca).(diácido en Cb), este se obtiene a partir de la policondensación de una diamina, la diamina en Ca, y de un ácido dicarboxílico, el diácido en Cb, siendo preciso que este ácido dicarboxílico no sea un ácido dicarboxílico aromático.

Esta diamina en Ca puede seleccionarse entre diaminas alifáticas, diaminas cicloalifáticas y diaminas alquilaromáticas. Estas diaminas en Ca pueden ser lineales. Estas pueden estar, igualmente, ramificadas y contener al menos una ramificación alquilo en la cadena principal, pudiendo ser esta ramificación alquilo ella misma lineal o ramificada.

20 Las diaminas descritas anteriormente para la obtención del primer resto de repetición pueden utilizarse, igualmente, como diamina en Ca para la obtención del segundo resto de repetición. Por lo tanto, se hará referencia a los párrafos anteriores relativos a las diaminas susceptibles de ser utilizadas para la obtención del primer resto de repetición para ejemplos de diaminas en Ca susceptibles de ser utilizadas para la obtención del segundo resto de repetición.

25 El ácido dicarboxílico (diácido en Cb) utilizado para la obtención del segundo resto de repetición puede seleccionarse entre ácidos dicarboxílicos alifáticos y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos. Estos ácidos dicarboxílicos pueden ser lineales. Pueden estar igualmente ramificados y contener al menos una ramificación alquilo en la cadena principal, pudiendo ser esta ramificación alquilo ella misma lineal o ramificada.

30 Cuando el ácido dicarboxílico (diácido en Cb) es alifático y lineal, puede seleccionarse entre ácido succínico (4), ácido pentanodioico (5), ácido adipico (6), ácido heptanodioico (7), ácido octanodioico (8), ácido azelaico (9), ácido sebácico (10), ácido undecanodioico (11), ácido dodecanodioico (12), ácido brasílico (13), ácido tetradecanodioico (14), ácido hexadecanodioico (16), ácido octadecanodioico (18), ácido octadecenodioico (18), ácido eicosanodioico (20), ácido docosanodioico (22) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos.

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

35 Cuando el ácido dicarboxílico (diácido en Cb) es cicloalifático, este puede contener los siguientes esqueletos carbonados: norbomil metano, ciclohexano, ciclohexilmetano, diciticlohexilmetano, diciticlohexilpropano, di(metilciclohexil)propano.

Así pues, el segundo resto de repetición de la poliamida semi-aromática puede designar, en concreto, los siguientes restos 6, 11, 12, 6.10, 6.12, 6.14, 6.18, 10.10, 10.12, 10.14, 10.18 y 12.12.

40 Según un cuarto aspecto de la invención, esta poliamida semi-aromática puede ser un copolímero constituido por los primeros restos de repetición obtenidos de la reacción de policondensación de una diamina y de un ácido dicarboxílico aromático y de los segundos restos de repetición bien a partir de un ácido aminocarboxílico, bien de una lactama, bien de la policondensación de una diamina en Ca y de un diácido en Cb, tales como los descritos anteriormente.

45 Entre las combinaciones previsibles, las copoliamidas siguientes presentan un interés particularmente marcado: se trata de copoliamidas que responden a una de las fórmulas seleccionadas entre 11/6.T, 12/6.T, 6.10/6.T, 6.12/6.T, 10.10/6.T, 10.12/6.T, 12.12/6.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 y 12.12/10.T.

50 Según un quinto aspecto de la invención, esta poliamida semi-aromática puede ser un copolímero que comprende primeros restos de repetición obtenidos de la reacción de policondensación de al menos una diamina y de al menos un ácido dicarboxílico aromático y segundos restos de repetición obtenidos de al menos un ácido aminocarboxílico, de al

menos una lactama y/o de la policondensación de una diamina en Ca y de un diácido en Cb, tales como los descritos anteriormente.

Entre las múltiples combinaciones previsibles, se pueden citar, en concreto, las copoliamidas que responden a una de las fórmulas seleccionadas entre:

- 5
- 6/11/10.T, 6/12/10.T, 11/12/10.T, 11/6.10/10.T, 12/6.10/10.T, 11/10.6/10.T, 12/10.6/10.T, comprendiendo todas estas copoliamidas un primer resto de repetición 10.T y dos segundos restos de repetición,
 - 6/6.T/10.T, 11/6.T/10.T, 12/6.T/10.T, comprendiendo todas estas copoliamidas dos primeros restos de repetición 6.T y 10.T y un segundo resto de repetición,
- 10
- 11/9.T/9.I, 12/9.T/9.I, 11/10.T/10.I, 12/10.T/10.I, comprendiendo todas estas copoliamidas dos primeros restos de repetición y un segundo resto de repetición,
 - 6/11/6.T/10.T, 11/12/6.T/10.T, comprendiendo todas estas copoliamidas dos primeros restos de repetición 6.T y 10.T y dos segundos restos de repetición.

15 Dentro del alcance de la presente invención, pueden utilizarse, ventajosamente, primeros y, según el caso, segundos restos de repetición que se obtienen o se obtendrán, en su totalidad o en parte, a partir de diaminas, de ácidos dicarboxílicos, de ácidos amino-carboxílicos y/o de lactamas de origen biológico, es decir, que comprenden carbono orgánico procedente de biomasa, lo que podrá determinarse según la norma ASTM D6866.

La poliolefina reticulada

La composición según la invención comprende, al menos, una poliolefina reticulada, presentándose dicha poliolefina reticulada como una fase dispersada en la matriz formada por la(s) poliamida(s) semi-aromática(s).

20 Esta poliolefina reticulada procede de la reacción de dos o de al menos dos productos que tengan grupos reactivos entre ellos.

Más particularmente, la poliolefina reticulada se obtiene a partir de al menos un producto (A) que comprende un epóxido insaturado y de al menos un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

25 El producto (A) es ventajosamente un polímero que comprende un epóxido insaturado, introduciéndose este epóxido insaturado en dicho polímero, bien por injerto, o bien por copolimerización.

El epóxido insaturado puede seleccionarse, en concreto, entre los siguientes epóxidos:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y
 - los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.
- 30

Según una primera forma, el producto (A) es una poliolefina injertada por un epóxido insaturado. Se entiende por poliolefina, un homopolímero o copolímero que comprende uno o varios restos olefina, tales como restos etileno, propileno, buteno-1 o cualquier otra alfa-olefina. A modo de ejemplo de poliolefina, puede citarse:

- 35
- el polietileno y, en concreto, el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y el polietileno de muy baja densidad (VLDPE); el polipropileno; los copolímeros etileno/propileno; las poliolefinas elastoméricas como el monómero etilen-propileno (EPR o EPM) o etilen-propileno-dieno (EPDM); o incluso los polietilenos metalocenos obtenidos por catálisis de un solo sitio;
 - los copolímeros de bloques de estireno/etilen-buteno/estireno (SEBS); los copolímeros de bloques de estireno/butadieno/estireno (SBS); los copolímeros de bloques de estireno/isopreno/estireno (SIS); o incluso los copolímeros de bloques de estireno/etilen-propileno/estireno;
 - los copolímeros de etileno y de 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. La poliolefina puede ser, en concreto, un copolímero de etileno y de (met)acrilato de alquilo o un copolímero de etileno y de acetato de vinilo.
- 40
- 45

Según una segunda forma, el producto (A) es un copolímero de alfa-olefina y de un epóxido insaturado y, ventajosamente, un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado. Ventajosamente, la cantidad de epóxido insaturado puede representar hasta 15% en peso del copolímero (A), representando la cantidad de etileno, por sí misma, al menos 50% en peso del copolímero (A).

5 Pueden citarse, más particularmente, los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado así como los copolímeros de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado. De preferencia, el alquilo del (met)acrilato comprende de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de acrilatos o metacrilatos de alquilo utilizables son, en concreto, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de 2-etilhexilo.

10 Según una versión ventajosa de la invención, el producto (A) es un copolímero de etileno, de acrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo o un copolímero de etileno, de acrilato de n-butilo y de metacrilato de glicidilo. Podrá utilizarse, en concreto, el producto comercializado por la empresa 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, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

15 El producto (B) es ventajosamente un polímero que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, introduciéndose este anhídrido de ácido carboxílico insaturado en dicho polímero, bien por injerto, bien por copolimerización.

Algunos ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado utilizables como constituyentes del producto (B) son, en concreto, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido tetrahidroftálico.

20 Según una primera forma, el producto (B) es una poliolefina injertada por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. Como se ha visto anteriormente, una poliolefina es un homopolímero o copolímero que comprende uno o varios restos olefina, tales como restos etileno, propileno, buteno-1 o cualquier otra alfa-olefina. Esta poliolefina puede seleccionarse, en concreto, entre los ejemplos de poliolefinas indicados anteriormente para el producto (A), cuando esta última es una poliolefina injertada por un epóxido insaturado.

25 Según una segunda forma, el producto (B) es un copolímero de alfa-olefina y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y, ventajosamente, un copolímero de etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. Ventajosamente, la cantidad de anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede representar hasta 15% en peso del copolímero (B), representando la cantidad de etileno, por sí misma, al menos 50% en peso del copolímero (B).

30 Pueden citarse, más particularmente, los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado así como los copolímeros de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. De preferencia, el alquilo del (met)acrilato comprende de 2 a 10 átomos de carbono. El acrilato o el metacrilato de alquilo puede seleccionarse entre aquellos citados anteriormente para el producto (A).

35 Según una versión ventajosa de la invención, el producto (B) es un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido carboxílico insaturado. Preferiblemente, el producto (B) es un copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico o un copolímero de etileno, de acrilato de butilo y de anhídrido maleico. Podrán utilizarse, en concreto, los productos comercializados por la empresa ARKEMA con las denominaciones LOTADER® 4700 y LOTADER® 3410.

40 No se estaría fuera del alcance de la invención si una parte del anhídrido maleico del producto (B), según la primera y segunda formas que acaban de describirse, estuviera parcialmente hidrolizada.

Según la invención, los contenidos ponderales en producto (A) y en producto (B), que se denotan respectivamente [A] y [B], son tales que la relación [B] / [A] está comprendida entre 3 y 14 y, ventajosamente, entre 4 y 9.

45 En la composición según la invención, la poliolefina reticulada puede obtenerse, igualmente, a partir de los productos (A), (B) tales como los descritos anteriormente y de al menos un producto (C), comprendiendo este producto (C) un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega-aminocarboxílico.

El producto (C) es ventajosamente un polímero que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega-aminocarboxílico, introduciéndose el uno o el otro de estos ácidos en dicho polímero por copolimerización.

50 Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados utilizables como constituyentes del producto (C) son, en concreto, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los anhídridos de ácido carboxílico citados anteriormente como constituyentes del producto (B), estando estos anhídridos totalmente hidrolizados.

Algunos ejemplos de ácidos alfa-omega-aminocarboxílicos utilizables como constituyentes del producto (C) son, en concreto, el ácido 6-aminohexanoico, el ácido 11-aminoundecanoico y el ácido 12-aminododecanoico.

5 El producto (C) puede ser un copolímero de alfa-olefina y de un ácido carboxílico insaturado y, ventajosamente, un copolímero de etileno y de un ácido carboxílico insaturado. Pueden citarse, en concreto, los copolímeros totalmente hidrolizados del producto (B).

Según una versión ventajosa de la invención, el producto (C) es un copolímero de etileno y del ácido (met)acrílico o un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y del ácido (met)acrílico. La cantidad de ácido (met)acrílico puede representar hasta 10% en peso y, de preferencia, de 0,5 a 5% en peso del copolímero (C). La cantidad de (met)acrilato de alquilo generalmente, está comprendida entre 5 y 40% en peso del copolímero (C).

10 Preferiblemente, el producto (C) es un copolímero de etileno, de acrilato de butilo y de ácido acrílico. Podrá utilizarse, en concreto, el producto comercializado por la empresa BASF con la denominación LUCALENE® 3110.

Según la invención, los contenidos ponderales en producto (A), en producto (B), en producto (C) que se denotan respectivamente [A], [B] y [C], son tales que la relación $[B] / ([A] + [C])$ está comprendida entre 1,5 y 8, siendo los contenidos ponderales en productos (A) y (B) tales que $[C] \leq [A]$.

15 De manera ventajosa, la relación $[B] / ([A] + [C])$ está comprendida entre 2 y 7.

La fase dispersada de poliolefina reticulada puede proceder, por supuesto, de la reacción de uno o varios productos (A) con uno o varios productos (B) y, según el caso, con uno o varios productos (C).

20 Pueden utilizarse catalizadores que permiten acelerar la reacción entre las funciones reactivas de los productos (A) y (B). Puede hacerse referencia, en concreto, a las enseñanzas del documento WO 2011/015790 en lo que respecta a ejemplos de catalizadores, pudiendo utilizarse estos en un contenido ponderal comprendido entre 0,1 y 3% y, ventajosamente, entre 0,5 y 1% del peso total de los productos (A), (B) y, según el caso, (C).

El plastificante

La composición según la invención comprende, al menos, un plastificante.

Este plastificante puede ser un plastificante utilizado habitualmente en las composiciones a base de poliamida(s).

25 Ventajosamente, se utiliza un plastificante que presenta una buena estabilidad térmica con el fin de que no se fomen humos durante las etapas de mezcla de los diferentes polímeros y de transformación de la composición obtenida.

En particular, este plastificante puede seleccionarse entre:

- 30 - los derivados de benceno sulfonamida tales como n-butil benceno sulfonamida (BBSA), los isómeros orto y para de etil tolueno sulfonamida (ETSA), N-ciclohexil tolueno sulfonamida y N-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida (HP-BSA),
- los ésteres de ácidos hidroxibenzoicos tales como para-hidroxibenzoato de etil-2 hexilo (EHPB) y para-hidroxibenzoato de decil-2 hexilo (HDPB),
- los ésteres o éteres de alcohol tetrahidrofurfurílico como alcohol oligoetilenoxi-tetrahidrofurfurílico, y
- los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico, tales como oligoetilenoximalonato.

35 Un plastificante preferido, que se utiliza habitualmente, es n-butil benceno sulfonamida (BBSA).

Otro plastificante más particularmente preferido es N-(2-hidroxi-propil) benceno sulfonamida (HP-BSA). Esta última presenta, en efecto, la ventaja de evitar la formación de depósitos al nivel del tornillo y/o de la hilera de extrusión ("lágrimas de las hileras"), durante una etapa de transformación por extrusión.

Evidentemente, puede utilizarse también una mezcla de plastificantes.

40 La composición según la invención comprende, con respecto al peso total de la composición:

- de 33 a 40%, ventajosamente de 35 a 37%, en peso de al menos una poliolefina reticulada tal como la descrita anteriormente,
- de 3 a 10%, ventajosamente de 4 a 8%, en peso de al menos un plastificante, y

- siendo el resto al menos una poliamida semi-aromática.

Esta composición puede estar constituida, únicamente, de estas tres familias de compuestos, en concreto de al menos una poliolefina reticulada, de al menos un plastificante y de al menos una poliamida semi-aromática.

- 5 No obstante, la composición puede comprender, igualmente, otros compuestos aparte de aquellos que acaban de citarse. La composición según la invención puede comprender, en concreto, entre otros, al menos un aditivo y/o al menos un polímero complementario.

Los aditivos

La composición según la invención puede comprender, igualmente, entre otros, al menos un aditivo.

- 10 Este aditivo puede seleccionarse, en concreto, entre los adyuvantes que ayudan a la transformación (o adyuvantes de procesado), las cargas, los estabilizadores (para UV y/o calor), los colorantes, los agentes de desmoldeo, los agentes ignífugos, los agentes tensioactivos, los abrillantadores ópticos, los anti-oxidantes y sus mezclas.

Entre los adyuvantes que ayudan a la transformación o adyuvantes de procesado, pueden citarse los estearatos, tales como los estearatos de calcio o de zinc, las ceras naturales, los polímeros que comprenden tetrafluoroetileno (TFE).

- 15 La proporción ponderal de adyuvantes de procesado clásicamente está comprendida entre 0,01 y 0,3% en peso, ventajosamente entre 0,02 y 0,1% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Entre las cargas, puede citarse sílice, grafito, grafito expandido, negro de carbono, fibras de carbono, bolas de vidrio, caolín, magnesia, escorias, talco, nanocargas (nanotubos de carbono), pigmentos, óxidos metálicos (óxido de titanio), metales, fibras (aramidas, de vidrio, de carbono).

- 20 En función de la naturaleza de las cargas, la cantidad de estas últimas puede representar hasta 50% en peso, ventajosamente, hasta 30% en peso, del peso total de la composición.

Los polímeros complementarios

Una composición conforme a la invención puede comprender, entre otros, uno o varios polímeros complementarios, y en concreto al menos un tercer polímero, siendo tal polímero distinto de la(s) poliamida(s) semi-aromática(s) y de la(s) poliolefina(s) reticulada(s) mencionadas anteriormente.

- 25 Ventajosamente, este polímero complementario puede seleccionarse, en concreto, entre una poliamida, una poliamida-bloque-éter, una polieteramida, una poliesteramida, un polisulfuro de fenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO), una poliolefina no reticulada (a diferencia de la poliolefina reticulada contemplada anteriormente), un polímero fluorado, y sus mezclas. Con respecto a las poliolefinas no reticuladas, pueden citarse las poliolefinas descritas en el capítulo "la poliolefina reticulada", es decir, los productos (A), (B) o (C) que se utilizan después en solitario para que no reticulen, observándose que estas poliolefinas no reticuladas se conocen, por otro lado, como modificadores de choque.
- 30

El polímero complementario puede seleccionarse, igualmente, entre almidón, que puede estar modificado y/o formulado, celulosa o sus derivados como acetato de celulosa o éteres de celulosa, ácido poliláctico, ácido poliglicólico y polihidroxialcanoatos.

- 35 De preferencia, el polímero complementario se selecciona entre poliamidas alifáticas y poliamidas-bloque-éteres. Entre las poliamidas alifáticas, pueden citarse, en concreto, poliamidas de cadena larga tales como PA11, PA12, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA10.10, PA10.12 y PA12.12.

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

- 40 La invención se refiere, igualmente, a un proceso de preparación de una composición tal como se ha definido anteriormente. Según este proceso, la composición puede prepararse por cualquier método que haga posible la obtención de una mezcla homogénea, tal como extrusión en estado fundido, compactación o incluso amasado con rodillos.

- 45 Más particularmente, la composición según la invención puede prepararse por mezcla en estado fundido de la(s) poliamida(s) semi-aromática(s), del(los) plastificante(s) y de los productos (A), (B) y opcionalmente (C), lo que permite obtener la (o las) poliolefina(s) reticulada(s).

Los aditivos y/o polímeros complementarios opcionales pueden introducirse, ellos mismos, bien al mismo tiempo que la(s) poliamida(s) semi-aromática(s), plastificante(s) y productos (A), (B) y, según el caso, (C), bien durante una etapa posterior.

5 Ventajosamente, la composición puede obtenerse en forma de gránulos por elaboración de compuestos, en concreto por medio de una extrusora de doble husillo, de una co-amasadora o de una mezcladora interna. Estos gránulos de la composición según la invención obtenida por el proceso de preparación descrito anteriormente pueden transformarse entonces con ayuda de herramientas conocidas por el experto en la materia (tales como una prensa de inyección o una extrusora) en forma de filamentos, de tubos, de películas y/o de objetos moldeados.

10 El proceso de preparación de la composición según la invención puede utilizar, asimismo, una extrusora de doble husillo que alimenta, sin granulación intermedia, una prensa de inyección o una extrusora para la formación de filamentos, de tubos, de películas y/o de objetos moldeados.

La invención, asimismo, se refiere también a un material o artículo obtenido a partir de una composición tal como se ha definido anteriormente por un proceso de transformación conocido tal como inyección, extrusión, extrusión-soplado, coextrusión o multi-inyección.

15 La invención se refiere, igualmente, a la utilización de una composición tal como la descrita anteriormente para constituir una estructura.

Esta estructura puede ser monocapa cuando está formada únicamente por la composición según la invención.

20 Esta estructura, igualmente, puede ser multicapa, cuando esta comprende, al menos, dos capas y que al menos una de estas diferentes capas esté constituida por la composición según la invención. Según una variante ventajosa, esta estructura multicapa puede estar reforzada y comprender, al menos, una capa constituida por una trenza o por fibras.

25 La invención se refiere, igualmente, a una pieza formada en su totalidad o en parte a partir de la composición según la invención. Esta pieza puede comprender la estructura monocapa o multicapa que acaba de mencionarse. Tal pieza puede ser, en concreto, una pieza inyectada y, más particularmente, una pieza extruida, coextruida o extruida-soplada. Esta puede presentarse, en concreto, en forma de un tubo, de una tubería, de un depósito, de fibras, de una película, de una hoja o de una placa.

30 La invención se refiere, finalmente, a la utilización de tal pieza para almacenar o transportar un fluido. Tal fluido puede seleccionarse, en concreto, entre un carburante (tal como una esencia, alcoholizada o no, un diésel o un biodiésel), un fluido refrigerante o enfriador (como, por ejemplo, CO₂ o un fluido fluorocarbonado tal como 1,1,1,2-tetrafluoroetano o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, respectivamente y comúnmente designados por la denominación R-134a o R-1234yf, en concreto utilizados en los circuitos de climatización, los circuitos de aire acondicionado o de refrigeración), un líquido de enfriamiento (tal como una solución a base de alcohol y/o de agua que puede utilizarse en el circuito de enfriamiento de los motores), un líquido de freno, un aceite, un lubricante, un fluido hidráulico, un líquido a base de solución de urea, un producto químico, agua o incluso un gas (como aire, alcanos, hidrógeno o dióxido de carbono) o emanaciones de gases o vapores (provenientes, por ejemplo, de un motor), pudiendo estar este gas en presión o en depresión.

35 La pieza formada en su totalidad o en parte a partir de la composición según la invención puede utilizarse, en concreto, para la realización de la totalidad o parte de elementos de material quirúrgico, de envasado o de artículos deportivos o de ocio. Esta pieza puede utilizarse, igualmente, para la realización de la totalidad o parte de elementos de bienes de equipos eléctricos y electrónicos tales como paneles solares, solenoides encapsulados, cajas de rodamientos, bombas, sistemas multimedia, cables e hilos. En particular, los cables e hilos pueden estar recubiertos por una capa formada de la composición según la invención constituyendo, de esta manera, una funda de protección térmica.

40 Esta pieza que comprende la composición según la invención puede utilizarse, ventajosamente, para la realización de la totalidad o parte de elementos de equipos industriales para el almacenamiento, el transporte o la transferencia de fluidos tales como aquellos enumerados anteriormente, en particular de fluidos calientes como aire, aceite, lubricantes, fluidos hidráulicos o incluso petróleo y sus compuestos. Tales equipos pueden estar destinados a una utilización en el campo de la industria en general (por ejemplo, para líneas neumáticas o hidráulicas) así como en el campo de la explotación de los depósitos de petróleo y de gas bajo el mar (área costa afuera).

45 Esta pieza que comprende la composición según la invención puede utilizarse, ventajosamente, para la realización de la totalidad o parte de elementos de equipos de automoción o para camiones. Tales elementos pueden ser, en concreto, tubos, conectores de tubos, bombas o piezas inyectadas bajo el capó.

50 Más particularmente, estos elementos de equipos de automoción o para camiones, en concreto cuando presentan la forma de tubos y/o de conectores, pueden utilizarse, en particular:

- en un dispositivo de circulación de gas, en presión o en depresión, tal como un dispositivo de admisión de aire o de ventilación de gases de motor o un dispositivo de asistencia de frenado,
 - en un dispositivo de circulación de aceite o de lubricante, tal como un dispositivo de enfriamiento de aceite, un dispositivo hidráulico o un dispositivo de frenado,
- 5
- en un dispositivo de circulación de líquido, acuoso o no, tal como un dispositivo de enfriamiento de motor o un dispositivo de reducción catalítica selectiva,
 - en un dispositivo de circulación de fluido refrigerante o enfriador, tal como un circuito de climatización,
 - en un dispositivo de almacenamiento, de transporte o de transferencia (o circulación) de fluidos, en particular de carburantes.
- 10
- Tales elementos, por supuesto, pueden hacerse antiestáticos o conductores, por adición previa de cantidades adaptadas de cargas conductoras (tales como negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono,...) en la composición según la invención.

Esta pieza que comprende la composición según la invención puede utilizarse, igualmente, para almacenar o transportar un fluido tal como el descrito anteriormente, y utilizado habitualmente en un circuito de climatización estacionario.

- 15
- Otros objetivos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes tras la lectura de los siguientes ejemplos, dados a título indicativo y en absoluto limitativo.

Ejemplos

Formulación de las composiciones

Las composiciones ensayadas se han preparado a partir de los siguientes productos:

- 20
- 11/10.T: poliamida semi-aromática, de razón molar 11/10.T igual a 0.7, obtenida por policondensación de ácido 11-aminocarboxílico, de 1,10-decanodiamina y de ácido tereftálico, a una temperatura de transición vítrea Tg de 88°C, una temperatura de fusión Tf de 260°C, una viscosidad inherente de 1,22 (medida según la norma ISO 307) y una entalpía de fusión de 47 J/g
- 25
- PA11: homopoliamida obtenida por policondensación del ácido amino-11-undecanodioico que comprende 100% de carbono de origen biológico, que tiene una temperatura de fusión de 185°C, una viscosidad inherente de 1,0 a 1,6 dl/g (medida según la norma ISO 307) y una entalpía de fusión de 60 J/g
- Lotader AX8900: copolímero de etileno, de acrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo (Et/MA/GMA - 68/24/8 en peso), correspondiente al producto (A)
- 30
- Lotader 4700: copolímero de etileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico (Et/EA/MAH - 69/30/1 en peso), correspondiente al producto (B)
- Lucalène 3110: copolímero de etileno, de acrilato de butilo y de ácido acrílico (Et/BA/AA - 88/8/4 en peso), correspondiente al producto (C)
- BBSA: n-butil-benceno-sulfonamida (BBSA)
- HP-BSA N-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida (HP-BSA) comercializada por la empresa Provion
- 35
- Iodine 201: aditivo antioxidante a base de KI y de CuI
- Naugard 445: 4,4'-bis-(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina que es un aditivo antioxidante

Las composiciones 1 a 12 se han preparado todas ellas en una extrusora de doble husillo, según las formulaciones detalladas en la Tabla 1 a continuación.

- 40
- Las composiciones 1, 2 y 4 a 12 son composiciones conformes a la invención mientras que la composición 3 es una composición fuera de la invención.

Ensayos conducidos

El índice de flujo en estado fundido, denominado igualmente índice de fluidez o Índice de Flujo de Fusión (MFI), se ha medido según la norma ASTM D1238 a 300°C, bajo un peso de 5 kg y los valores se presentan en la Tabla 1.

Las composiciones 1 a 12 se han extruido en forma de tubos de 8 mm de diámetro y de 1 mm de espesor (8x1 mm). Los tubos así extruidos se han sometido a los siguientes ensayos:

- los tubos se han sometido a ensayos de tracción según la norma ISO 527 con el fin de determinar los valores de alargamiento a la rotura;
- los tubos se han sometido a un ensayo de choque, a -40°C, según el protocolo VW establecido por la empresa Volkswagen según la norma TL 524 35. Se muestra también, en la Tabla 1, el porcentaje de rotura;
- los tubos se envejecieron al aire a 170°C, y después se sometieron a un choque a -40°C según la norma DIN 74324. Se muestra también el valor de la semivida (en horas) que corresponde al tiempo al final del cual se ha roto un 50% de los tubos ensayados (véase la Tabla 1).

Las composiciones 1 a 12 se han inyectado en forma de barrotes, conforme a la norma ISO 179. Estos barrotes así obtenidos se han acondicionado y mantenido dos semanas a una humedad de 50%. Los barrotes se han sometido a los siguientes ensayos:

- el módulo de flexión de estos barrotes se ha medido según la norma ISO 178 y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.
- los barrotes se cortaron y después se ensayaron en choque pendular Charpy según la norma ISO 179-1eA. La energía absorbida por los barrotes, expresada en kJ/m², se midió a 23°C y -40°C respectivamente, y los valores correspondientes se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Composiciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11/10.T	57,8	57,8	59,8	55,8	55,8	53,8	47,8	45,8	47,8	47,8	45,8	45,8
(B) Lotader4700	28	26	22	30	30	30	30	30	28	30	28	30
(A) Lotader AX8900	4	5	5	6	6	6	6	6	4	6	4	6
(C) Lucalène 3110	4	5	5						4		4	
BBSA	5	5	7	7			5	7				
HP-BSA					7	9			5	5	7	7
PA11							10	10	10	10	10	10
Naugard 445	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Iodine 201	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
MFI (g/10 min)	2,8	2,3	4,1	1,55	3,52	4,39	<1	<1	4,09	<1	4,6	1,17
Tubos (8x1 mm)												
Alargamiento a rotura			151	132	142	158	150	136	183	133	170	166
Choque VW a -40°C (% de rotura)			20	10	3	13	0	0	3	7	0	0
Envejecimiento a 170°C (1/2 vida en h)			>850	>850	>850	>850	>850	>850	>850	>850	>850	>850
Barrotes												
Módulo de flexión (MPa)	780	772	649	599	519	336	552	435	524	554	357	373
Choque Charpy +23°C (kJ/m ²)	70	66	72	78	76	88	81	82	79	82	86	86
Choque Charpy -40°C (kJ/m ²)	8	8	6	7	9	7,5	12	12	9	10	8	9,5

Se ha examinado el aspecto de las superficies interior y exterior de los tubos extruidos a partir de las composiciones 1 a 12 y se ha observado que las superficies del conjunto de tubos extruidos son lisas y brillantes. Por otro lado, durante la etapa de extrusión, se pudo observar que no se formaba nada de humo. El examen de la hilera de extrusión ha

mostrado, por otro lado, que se formaban muy pocas lágrimas durante la extrusión de los tubos obtenidos a partir de las composiciones 1 a 4, 7 y 8 (que comprenden BB-SA) y que se formaba alguna lágrima durante la extrusión de los tubos obtenidos a partir de las composiciones 5, 6 y 9 a 12 (que comprenden HP-B-SA).

5 La elección del HP-B-SA permite mejorar, igualmente, las propiedades reológicas de las composiciones según la invención para una transformación por extrusión.

Por otro lado, se observa que todos los barros presentan un módulo de flexión inferior a 800 MPa que caracteriza una buena flexibilidad del material.

Más particularmente, las composiciones 4 a 12 conformes a la invención permiten obtener materiales que presentan simultáneamente:

- 10 - valores del módulo de flexión inferiores a 600 MPa, que se traducen en una flexibilidad muy grande de estos materiales,
- valores de choque Charpy y de choque VW a -40°C que son igualmente muy elevados, que se traducen en una resistencia muy buena al choque frío de estos materiales,
- 15 - valores de envejecimiento termo-oxidativo superiores a 850 horas, que se traducen en una excelente resistencia al envejecimiento de estos materiales.

La composición 3, que sólo comprende 32% en peso de poliolefina reticulada, con respecto al peso total de la composición, no es tan eficiente como las composiciones según la invención en términos de resistencia al choque frío (20% de rotura en el ensayo del choque VW y 6 kJ/m² en el choque Charpy, a -40°C).

20 La comparación de los ejemplos 5 y 6 destaca el hecho de que una proporción ligeramente mayor de plastificante, que ciertamente permite disminuir el módulo de flexión de los materiales correspondientes, tiene un efecto no insignificante sobre las propiedades de resistencia al choque frío: el porcentaje de rotura en el ensayo de choque VW a -40°C pasa así de 3 a 13 y en el choque Charpy a -40°C pasa de 9 a 7,5 kJ/m².

25 La presencia de PA11 en las composiciones según la invención permite incluso mejorar las propiedades de flexibilidad y de resistencia al choque frío de los materiales obtenidos a partir de dichas composiciones (véanse las composiciones 4 y 8, por una parte, y las composiciones 5 y 12, por otra parte).

30 La pieza formada en su totalidad o en parte a partir de la composición según la invención puede utilizarse, en particular, para almacenar o transportar un fluido, siendo dicho fluido un fluido refrigerante o enfriador tal como CO₂ o un fluido fluorocarbonado como 1,1,1,2-tetrafluoroetano o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Más particularmente, esta puede utilizarse en un circuito de climatización, en concreto de climatización de automóviles o camiones, o incluso de climatización estacionaria.

REVINDICACIONES

1. Composición que comprende, dándose los porcentajes ponderales con respecto al peso total de la composición:

- de 33 a 40%, en peso de al menos una poliolefina reticulada, obteniéndose la poliolefina reticulada a partir:
 - de al menos un producto (A) que comprende un epóxido insaturado y
 - de al menos un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado,
- de 3 a 10%, en peso de al menos un plastificante,
- siendo el resto al menos una poliamida semi-aromática,

siendo los contenidos ponderales en (A) y (B), denotados respectivamente [A] y [B], tales que la relación $[B] / [A]$ está comprendida entre 3 y 14.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende de 35 a 37% en peso de al menos una poliolefina reticulada.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la relación $[B] / [A]$ está comprendida entre 4 y 9.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que comprende de 4 a 8% en peso de plastificante.

5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que la relación $[B] / [A]$ está comprendida entre 4 y 9.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la poliolefina reticulada se obtiene a partir de los productos (A), (B) y de al menos un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o un ácido alfa-omega-aminocarboxílico, siendo los contenidos ponderales en (A), (B) y (C), denotados respectivamente [A], [B] y [C], tales que $[C] \leq [A]$ y estando comprendida la relación $[B] / ([A] + [C])$ entre 1,5 y 8.

7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que la relación $[B] / ([A] + [C])$ está comprendida entre 2 y 7.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el producto (A) es un copolímero de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado o un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el producto (B) es un copolímero de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado o un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada por que el producto (C) es un copolímero de etileno y del ácido (met)acrílico o un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y del ácido (met)acrílico.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la poliamida semi-aromática comprende, al menos, un primer resto de repetición semi-aromático obtenido a partir de la policondensación de una diamina y de un ácido dicarboxílico aromático.

12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que la poliamida semi-aromática comprende, al menos, un segundo resto de repetición seleccionado entre el grupo constituido por un resto obtenido a partir de un ácido aminocarboxílico, de un resto obtenido a partir de una lactama y de un resto 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.

13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por que la poliamida semi-aromática comprende más de 50% en moles del primer(os) resto(s) de repetición.

14. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por que la poliamida semi-aromática comprende más de 60% en moles del primer(os) resto(s) de repetición.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que el plastificante se selecciona entre n-butil benceno sulfonamida (BBSA) y N-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida (HP-BSA).

16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por que el plastificante es N-(2-hidroxipropil) benceno sulfonamida (HP-BSA).
17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que comprende, al menos, un aditivo seleccionado entre los adyuvantes que ayudan a la transformación (adyuvantes de procesado), cargas, estabilizadores, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, agentes tensioactivos, abrillantadores ópticos, anti-oxidantes y sus mezclas.
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por que la composición comprende, al menos, un polímero complementario seleccionado entre el grupo constituido por una poliamida, una poliamida-bloque-éter, una polieteramida, una poliesteramida, un polisulfuro de fenileno, un óxido de polifenileno, una poliolefina no reticulada, un polímero fluorado y sus mezclas.
19. Proceso de preparación de la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que la composición se prepara por mezcla en estado fundido de la(s) poliamida(s) semi-aromática(s), del(los) plastificante(s) y de los productos (A), (B), lo que permite obtener la (o las) poliolefina(s) reticulada(s).
20. Proceso de preparación de la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que la composición se prepara por mezcla en estado fundido de la(s) poliamida(s) semi-aromática(s), del(los) plastificante(s) y de los productos (A), (B) y (C), lo que permite obtener la (o las) poliolefina(s) reticulada(s).
21. Utilización de la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 para constituir una estructura monocapa o al menos una capa de una estructura multicapa.
22. Pieza, en concreto una pieza extruida, coextruida o extruida-soplada, formada en su totalidad o en parte a partir de la composición tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
23. Utilización de la pieza según la reivindicación 22 para almacenar o transportar un fluido, seleccionándose dicho fluido entre un carburante, un fluido refrigerante o enfriador, un líquido de enfriamiento, un líquido de freno, un aceite, un lubricante, un fluido hidráulico, un líquido a base de solución de urea, un gas o emanaciones de gas, un producto químico y agua.
24. Utilización de la pieza según la reivindicación 22 para almacenar o transportar un fluido, siendo dicho fluido un fluido refrigerante o enfriador tal como CO₂ o un fluido fluorocarbonado como 1,1,1,2-tetrafluoroetano o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
25. Utilización según la reivindicación 24, caracterizada por que el fluido refrigerante o enfriador es CO₂ y el fluido fluorocarbonado es 1,1,1,2- tetrafluoroetano o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
26. Utilización según la reivindicación 23 en un dispositivo de admisión de aire o de ventilación de gases de motor, en un dispositivo de asistencia de frenado, en un dispositivo de enfriamiento de aceite, en un dispositivo hidráulico, en un dispositivo de frenado, en un dispositivo de enfriamiento de motor, en un dispositivo de reducción catalítica selectiva, en un circuito de climatización o en un dispositivo de almacenamiento, de transporte o de transferencia de carburantes.
27. Utilización según la reivindicación 26 en un circuito de climatización estacionario, para automóvil o para camión.