

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 324**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02	(2006.01) F16L 9/147	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01) F16L 11/04	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01) C08J 5/00	(2006.01)
C08L 79/02	(2006.01)	
C09D 177/02	(2006.01)	
C09D 177/06	(2006.01)	
C09D 179/02	(2006.01)	
C08L 77/00	(2006.01)	
F16L 57/06	(2006.01)	
F16L 58/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2015** **E 15181946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 2998339**

54 Título: **Tubo metálico con una capa estabilizada a la hidrólisis a partir de una masa de moldeo de poliamida**

30 Prioridad:

26.08.2014 EP 14182218

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

09.08.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRANOSCH, JÜRGEN;
BAUMANN, FRANZ-ERICH;
BEYER, HORST;
DOWE, ANDREAS y
PAWLIK, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 722 324 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

Tubo metálico con una capa estabilizada a la hidrólisis a partir de una masa de moldeo de poliamida

5 La invención se refiere a un tubo metálico que contiene una capa estable a la hidrólisis a partir de una masa de moldeo de poliamida, al empleo de tal tubo para el transporte de un medio de acción hidrolizante, a una masa de moldeo de poliamida estable a la hidrólisis apropiada para el contacto con un medio de acción hidrolizante, así como a piezas moldeadas a partir de la misma.

10 Poliamidas, y en especial poliamidas con una baja concentración en grupos carbonamida, como PA11 y PA12, han encontrado diversos campos de empleo técnicos debido a su perfil de propiedades. En este caso se deben citar, entre otros, conductos para el transporte de medios refrigerantes en la industria del automóvil, o también revestimiento interno en el sector del transporte de petróleo marítimo, en los que se requiere en especial una buena estabilidad a la hidrólisis. Sin embargo, para tales aplicaciones se exigen en medida creciente materiales con estabilidad a la hidrólisis aún más elevada, en especial a temperaturas más elevadas.

15 En construcciones multicapa se emplean frecuentemente capas barrera para la solución de este problema, de este modo, el documento EP1216826A2 da a conocer EVOH como capa barrera, mientras que, en el documento EP2581947, la cubierta de lados posteriores de células fotovoltaicas se realiza con un compuesto multicapa de poliamida-poliéster.

20 Por el documento US 5 850 855 es conocido un conducto para líquido refrigerante para automóviles, en el que la capa externa está constituida por una poliamida con exceso de grupos amino terminales. De este modo se mejorará la estabilidad a la hidrólisis. Sin embargo, en tales tubos generados mediante coextrusión se emplea una masa de moldeo con viscosidad de fusión elevada, es decir, que la poliamida posee solo una baja concentración de grupos terminales debido al alto peso molecular vinculado a la misma. Si en este caso se presenta un exceso de grupos amino terminales, éste no es suficientemente eficaz ya desde el punto de vista puramente cuantitativo. Además, esta solución está limitada a tubos con diámetro reducido, como son típicos en aplicaciones para automóviles.

25 No obstante, en la extrusión de tubos, perfiles y otros cuerpos huecos, en especial en el caso de geometrías de grandes dimensiones, tras la salida de la fusión de la herramienta se pueden producir diversas dificultades, que son ocasionadas, entre otras, por la fuerza de gravitación. En este caso, un comado del tubo de masa fundida es un signo óptico de una baja viscosidad de fusión. La fuerza de gravedad conduce a un desplazamiento de los espesores de pared, de modo que se puede producir una distribución irregular del espesor de pared del cuerpo hueco. Además, los tamaños de geometría y las formas de geometría obtenibles en la extrusión de perfiles están limitados en gran medida. En este caso, la rigidez de fusión de poliamidas convencionales no es suficiente para poder producir las geometrías preferentes de manera rentable, estable dimensionalmente y fiable. Una baja rigidez de fusión conduce además a un desarrollo de extrusión agitado, inestable, que se puede manifestar en que el cordón de masa fundida entre agitadamente en la unidad de calibrado. Esto puede conducir a alteraciones en la producción. Por el contrario, si el tubo de masa fundida posee una elevada rigidez de masa fundida después de abandonar la tobera, éste se desarrolla de modo claramente más estable, y se vuelve insensible frente a influencias de extrusión externas. En el caso de una extrusión vertical (por ejemplo preformado), el tubo de masa fundida extrusionado no se puede prolongar, con lo cual se reduciría el espesor de pared, ni tampoco romper. El tamaño de las geometrías producibles mediante esta técnica de extrusión se limita actualmente mediante la rigidez de masa fundida de la masa de moldeo de poliamida empleada. Para poder extrusionar grandes dimensiones, precisamente en este caso se requiere una rigidez de masa fundida elevada.

45 No obstante, la extrusión de una masa de moldeo de poliamida con rigidez de masa fundida elevada es complicada debido a la viscosidad elevada. A tal efecto es necesaria una acumulación de presión extraordinariamente elevada en la máquina; a pesar de ello, tampoco se pueden producir geometrías de grandes dimensiones a velocidades de extrusión razonables desde el punto de vista económico, puesto que, ya con rendimientos menores, se presenta una carga de motor elevada.

50 En el documento US 8 647 551 y el documento US 8 580 899 se ofrece una solución. Estos documentos describen un procedimiento para la producción de piezas moldeadas bajo condensación de una masa de moldeo de poliamida con un compuesto con al menos dos unidades carbonato, produciéndose una mezcla previa a partir de la masa de moldeo de poliamida y el compuesto con al menos dos unidades carbonato, y elaborándose la mezcla previa a continuación para dar la pieza moldeada, fundiéndose la mezcla previa y efectuándose la condensación solo en este paso. El documento US 2011/0165358 da a conocer además que un compuesto con al menos dos unidades carbonato se puede emplear en una mezcla básica que contiene además una polieteramida, cuyos grupos terminales se presentan como grupos amino en al menos un 50 %. En este procedimiento es desfavorable que, en la

reacción del compuesto con al menos dos grupos carbonato y la poliamida, se consumen grupos amino terminales. Éstos ya no se encuentran disponibles entonces para la estabilización a la hidrólisis.

En el documento US 6 677 015 se describe una masa de moldeo con buena moldeabilidad por soplado; ésta está constituida en al menos un 50 % en peso por una poliamida, que se produce bajo empleo de un 0,05 a un 2,5 % en peso de una poliamina como ramificador. Esta masa de moldeo muestra una marcada viscosidad estructural; aunque en este documento se describe solo la producción de piezas moldeadas de volumen relativamente reducido.

Según el documento US 2010/0009106, el documento US 2010/0300573, el documento US 2011/0209768 y el documento US 2011/0165358 se pueden elaborar masas de moldeo similares a las del documento US 6 677 015, junto con un compuesto con al menos dos unidades carbonato, para dar tubos gruesos, que se emplean como revestimiento interno para tuberías, como tuberías de suministro, tuberías de evacuación u oleoductos. Las masas de moldeo de poliamida empleadas en este caso pueden contener una poliamina como ramificador; no obstante, tales masas de moldeo no se encuentran disponibles comercialmente.

Por el documento US 2013/0171388 son conocidas piezas moldeadas estabilizadas a la hidrólisis a partir de una masa de moldeo de poliamida. En éste se describe que una mezcla previa, a partir de una masa de moldeo de poliamida y un 0,1 a un 5 % en peso de una oligo- o policarbodiimida, se elabora para dar una pieza moldeada, efectuándose en el paso de elaboración una condensación, es decir, un aumento de peso molecular de la poliamida. De este modo se pueden producir piezas moldeadas con geometrías de grandes dimensiones, que presentan una estabilidad a la hidrólisis claramente mejorada.

No obstante, la estabilidad a la hidrólisis de masas de moldeo de poliamida obtenible según el estado de la técnica precedente no es suficiente para muchos fines de aplicación. En especial en oleoductos, la vida útil del revestimiento interno contenido en los mismos es un factor decisivo desde el punto de vista económico. Esto es aplicable especialmente en el caso de conductos marítimos flexibles, que son muy caros debido a su estructura complicada. Si falla el revestimiento interno, no se puede sustituir sin más. Por lo tanto, se debe cumplir el requerimiento de que la vida útil del revestimiento interno sea al menos tan larga como el tiempo de utilización del conducto previsto.

Un aspecto de la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición una masa de moldeo de poliamida, así como piezas moldeadas con estabilidad a la hidrólisis significativamente mejorada. Esta estabilidad a la hidrólisis mejorada se debía mantener sensiblemente también tras reacción de un aparte de los grupos amino terminales con un prolongador de cadenas en la producción de piezas moldeadas con grandes geometrías, de modo que fueran posibles vidas útiles prolongadas, así como una tolerancia a altas temperaturas mejorada. Además, debía ser posible adaptar la masa de moldeo a los respectivos requisitos referidos a la aplicación mediante modificación simple de la composición.

Otro aspecto de la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un tubo metálico con una capa a partir de una masa de moldeo de poliamida estable a la hidrólisis, que poseyera una vida útil elevada en contacto con un medio de acción hidrolizante.

Esta tarea se soluciona mediante un tubo metálico que contiene una capa a partir de una masa de moldeo, que contiene en al menos un 50 % en peso, preferentemente en al menos un 60 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 70 % en peso, en especial preferentemente en al menos un 80 %, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 90 % en peso, referido respectivamente a la mezcla de poliamida, una proporción de poliamida que está constituida por los siguientes componentes:

- I) 60 a 98 partes en peso, preferentemente 65 a 97 partes en peso, de modo especialmente preferente 70 a 96 partes en peso, y de modo muy especialmente preferente 75 a 95 partes en peso de una poliamida, que contiene 10 a 70 meq/kg, preferentemente 14 a 60 meq/kg, de modo especialmente preferente 18 a 55 meq/kg, y en especial preferentemente 22 a 50 meq/kg de grupos carboxilo terminales y una viscosidad de disolución relativa η_{rel} , determinada según la norma ISO 307 bajo empleo de una disolución al 0,5 % en peso en m-cresol a 25°C, de al menos 1,90, preferentemente de al menos 1,95, de modo especialmente preferente de al menos 2,00, y en especial preferentemente de al menos 2,05, así como
- II) 2 a 40 partes en peso, preferentemente 3 a 35 partes en peso, de modo especialmente preferente 4 a 30 partes en peso, y de modo muy especialmente preferente 5 a 25 partes en peso de un copolímero de injerto de poliamina-poliamida, que se produce a partir de los siguientes monómeros:
 - a) un 0,5 a un 25 % en peso, preferentemente un 1 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 1,5 a un 16 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total, de una poliamina con al menos 4, preferentemente al menos 6, de modo especialmente preferente al menos 8, y en especial preferentemente al menos 11 átomos de nitrógeno, así como

- b) un 75 a un 99,5 % en peso, preferentemente un 80 a un 99 % en peso, y de modo especialmente preferente un 84 a un 98,5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total, de monómeros que forman poliamida, seleccionados a partir de lactamas, ácidos ω -aminocarboxílicos y/o combinaciones equimolares de diamina y ácido dicarboxílico,

5 con la condición de que la concentración de grupos amino del copolímero de injerto se sitúe en el intervalo de 100 a 2500 meq/kg, preferentemente en el intervalo de 200 a 2000 meq/kg, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 300 a 1600 meq/kg, ascendiendo a 100 la suma de partes en peso de I) y II), debiendo aproximarse o coincidir por completo los puntos de fusión de cristalita T_m de los componentes individuales en la masa de moldeo.

10 También es objeto de la invención el empleo de tal tubo metálico para el transporte de un medio de acción hidrolizante. Un medio de acción hidrolizante es especialmente agua, líquido refrigerante, aceite crudo (que siempre contiene agua debido a yacimientos o debido al proceso), gas natural o aire húmedo, en especial a temperaturas más elevadas, por ejemplo aproximadamente de 60°C, por encima de 80°C, o por encima de 90°C.

15 En una forma de realización preferente, la poliamida del componente I se produce bajo empleo de un 0,01 a un 0,6 % en moles, referido a la totalidad de monómeros empleados, de un regulador de peso molecular al menos trifuncional, cuyos grupos funcionales son grupos carboxilo y/o grupos amino, o bien sus derivados. Con derivados se indican aquellos que se transforman de manera intermedia en grupos carboxilo o grupos amino durante la polimerización, o bien reaccionan análogamente a éstos, a modo de ejemplo grupos éster, grupos cloruro de ácido, grupos amida o grupos uretano. Tales masas de moldeo de poliamida son especialmente estables a la hidrólisis. Las mezclas de poliamida de este tipo, que se presentan como masa de moldeo, o bien como su precursor, es decir, como mezcla anhidra de los componentes I y II, son igualmente objeto de la invención.

20 Además es objeto de la invención una pieza moldeada que contiene un área de la mezcla de poliamida según la invención, presentándose la mezcla de poliamida como masa de moldeo en este caso. Estas piezas moldeadas son preferentemente cuerpos huecos o láminas. Son ejemplos de láminas las láminas posteriores en módulos solares, que se pueden deteriorar hidrolíticamente debido al aire cálido húmedo. Según la invención, se debe entender por
25 cuerpos huecos tanto depósitos como también perfiles huecos, en especial tubos.

La poliamida del componente I de la mezcla de poliamidas, o bien de la capa a partir de una masa de moldeo de poliamida, se puede producir a partir de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, a partir de un ácido ω -aminocarboxílico o la correspondiente lactama. En principio se puede emplear cualquier poliamida, a modo de ejemplo PA6, PA66, o copoliamidas sobre esta base con unidades que se derivan de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico (en general denominadas PPA), así como PA9T y PA10T, y sus mezclas con otras poliaminas. En una forma de realización preferente, las unidades monoméricas de la poliamida contienen al menos 8, al menos 9, o bien al menos 10 átomos de C. En el caso de mezclas de lactamas, en este caso se considera la media aritmética. En el caso de una combinación de diamina y ácido dicarboxílico, la media aritmética de átomos de C de diamina y ácido dicarboxílico debe ascender al menos a 8, al menos a 9, o bien al menos a 10, en esa forma de realización preferente. Son poliamidas apropiadas, a modo de ejemplo: PA610 (producible a partir de hexametildiamina [6 átomos de C] y ácido sebáico [10 átomos de C], por consiguiente, la media de átomos de C en las unidades monoméricas asciende a 8 en este caso), PA88 (producible a partir de octametildiamina y diácido 1,8-octanoico), PA8 (obtenible a partir de caprilactama), PA612, PA810, PA108, PA9, PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212, PA1213 y PA12. La producción de las poliamidas es estado de la técnica. Naturalmente, también se pueden emplear copoliamidas basadas en las mismas, pudiéndose utilizar concomitantemente, en caso dado, también monómeros como caprolactama. De modo especialmente preferente se emplea PA11 o PA12.

La poliamida puede ser también una polieteramida. Las polieteramidas son conocidas en principio, por ejemplo, por el documento DE-OS 30 06 961. Éstas contienen como comonomero una polieterdiamina. Las polieterdiaminas apropiadas son accesibles mediante conversión de los correspondientes polieterdioles por medio de aminación reductiva o copulación en acrilonitrilo, con subsiguiente hidrogenación (por ejemplo los documentos EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). En el caso de polieterdiamina, la unidad poliéter se puede basar, a modo de ejemplo, en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,3-butanodiol. La unidad poliéter también puede presentar estructura mixta, por ejemplo con distribución estadística o por bloques de las unidades procedentes de los dioles. La media ponderal de peso molecular de polieterdiaminas se sitúa en 200 a 5000 g/mol, y preferentemente en 400 a 3000 g/mol; su proporción en la polieteramida asciende preferentemente a un 4 hasta un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 10 hasta un 50 % en peso. Las polieterdiaminas apropiadas se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo en forma de tipos JEFFAMIN® D o ED o tipos ELASTAMINE® en Huntsman Corp. o en forma de la serie de polieteramina D en BASF SE. También se puede emplear concomitantemente una polietertriamina en cantidades reducidas, por ejemplo un tipo JEFFAMIN®T, si se
55

debe emplear una polieteramida ramificada. Preferentemente se emplean polieterdiaminas que contienen en media al menos 2,3 átomos de carbono en la cadena por oxígeno de éter.

Del mismo modo, también se pueden emplear mezclas de diferentes poliamidas, suponiendo compatibilidad suficiente. Por el especialista son conocidas combinaciones de poliamida compatibles, a modo de ejemplo indíquese en este caso la combinación PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 y PA610/PA12, así como combinaciones correspondientes con PA11. En caso de duda se pueden determinar combinaciones compatibles mediante ensayos rutinarios.

En una forma de realización preferente se emplea una mezcla de un 30 a un 99 % en peso, preferentemente un 40 a un 98 % en peso, y de modo especialmente preferente un 50 a un 96 % en peso de poliamida en sentido estricto, así como un 1 a un 70 % en peso, preferentemente un 2 a un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente un 4 a un 50 % en peso de polieteramida.

En la producción de esta poliamida, la concentración de grupos carboxilo terminales según el estado de la técnica se puede ajustar con ayuda de un regulador de peso molecular apropiado. Son reguladores de peso molecular apropiados, a modo de ejemplo, monoaminas, ácidos monocarboxílicos, diaminas, ácidos dicarboxílicos, triaminas, ácidos tricarboxílicos, tetraaminas, ácidos tetracarboxílicos, o bien oligoaminas, o ácidos oligocarboxílicos con 5 a aproximadamente 8 grupos amino o carboxilo en cada caso. En este caso es preferente el empleo de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, o una mezcla de ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos. Como ácido dicarboxílico se puede emplear, a modo de ejemplo, ácido dodecanodicarboxílico, y como ácido tricarboxílico se puede emplear, a modo de ejemplo, ácido trimelítico. La cantidad de regulador se dosifica que modo que se obtenga la combinación según la invención de η_{rel} y contenido en grupos carboxilo terminales. Mediante empleo de un ácido tricarboxílico o de una triamina se aumenta tanto el peso molecular como también la concentración de grupos terminales, ya que éstos actúan como ramificador. Lo mismo se considera para tetraaminas, ácidos tetracarboxílicos, oligoaminas, así como ácidos oligocarboxílicos. Si se emplea una triamina, una tetraamina o una oligoamina como ramificador, la concentración de grupos carboxilo terminales deseada se puede ajustar con ayuda de regulación simultánea con un ácido dicarboxílico.

Las cantidades de empleo apropiadas para ácido tricarboxílico, triamina, tetraamina, ácido tetracarboxílico, oligoamina, o bien ácido oligocarboxílico, son un 0,01 a un 0,6 % en moles, preferentemente un 0,1 a un 0,5 % en moles, y de modo especialmente preferente un 0,15 a un 0,4 % en moles, referido respectivamente a la totalidad de monómeros empleados.

Una poliamida preferente del componente I tiene una viscosidad de disolución relativa η_{rel} en el intervalo de 2,0 a 2,2, y un contenido en grupos carboxilo terminales en el intervalo de 30 a 60 meq/kg. En este caso es preferente además que la concentración de grupos carboxilo terminales sea simultáneamente más elevada que la concentración de grupos amino terminales. Sorprendentemente, en este caso se determina una estabilidad a la hidrólisis de la masa de moldeo o de las piezas moldeadas considerablemente mejorada. En vista del estado de la técnica, que enseña el aumento de la estabilidad a la hidrólisis mediante aumento de la concentración de grupos amino terminales, esto no era de esperar.

Para la determinación de los grupos carboxilo terminales se disuelve 1 g de poliamida en 50 ml de alcohol bencílico bajo cubierta de nitrógeno a 165°C. La disolución se titra con una disolución de KOH en etilenglicol (0,05 moles de KOH/l) frente fenoltaleína hasta viraje de color.

La viscosidad de disolución relativa η_{rel} de la poliamida del componente I debe ser suficientemente elevada. De este modo se garantiza que el contenido en grupos carboxilo terminales de la poliamida se sitúe en el intervalo requerido, sin que el contenido en grupos amino terminales sea indebidamente elevado al mismo tiempo. Como es sabido, el contenido en grupos terminales total es tanto más reducido cuanto más elevada es η_{rel} . Además, es ventajoso tener disponible una cierta reserva de peso molecular para poder tolerar una cierta medida de hidrólisis.

Un límite superior de viscosidad de disolución relativa η_{rel} se determina en primer término al tener que ser aún elaborable la poliamida. Esto ya no se garantiza en su totalidad en el caso de η_{rel} extremadamente elevada. Por regla general, η_{rel} asciende como máximo a 3,0, preferentemente como máximo a 2,8, y de modo especialmente preferente como máximo a 2,6. Además, el límite superior de η_{rel} se determina al tener que poseer la poliamida al menos 10 meq/kg de grupos carboxilo terminales.

En el caso del copolímero de injerto de poliamina-poliamida, se pueden emplear como poliamina, a modo de ejemplo, las siguientes clases de sustancias:

- polivinilaminas (Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 6, página 4921, editorial Georg Thieme Stuttgart 1992);
- poliaminas, que se producen a partir de policetonas alternantes (DE-OS 196 54 058);
- dendrímeros, como por ejemplo $((H_2N-(CH_2)_3)_2N-(CH_2)_3)_2-N(CH_2)_2-N((CH_2)_2-N((CH_2)_3-NH_2)_2)_2$ (DE-A-196 54 179) o tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]etil]-1,2-etanodiamina, 3,15-bis(2-aminoetil)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]etil]-9-[2-[bis[2-bis(2-aminoetil)amino]etil]amino]etil]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecano-1,17-diamina (J. M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 - 1004);
- polietileniminas lineales, que se pueden producir mediante polimerización de 4,5-dihidro-1,3-oxazoles y subsiguiente hidrólisis (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 - 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987);
- polietileniminas ramificadas, que son obtenibles mediante polimerización de aziridinas (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 - 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987), y que poseen generalmente la siguiente distribución de grupos amino:
 - 25 a 46 % de grupos amino primarios,
 - 30 a 45 % de grupos amino secundarios, y
 - 16 a 40 % de grupos amino terciarios.

En el caso preferente, la poliamina posee un peso molecular promedio en número M_n de un máximo de 20 000 g/mol, de modo especialmente preferente de un máximo de 10 000 g/mol, y en especial preferentemente de un máximo de 5 000 g/mol.

- 20 Las lactamas, o bien los ácidos ω -aminocarboxílicos, que se emplean como monómeros que forman poliamida, contienen 4 a 19, y en especial 6 a 12 átomos de carbono. De modo especialmente preferente se emplean ϵ -caprolactama, ácido ϵ -aminocaprónico, caprolactama, ácido ω -aminocaprílico, laurilactama, ácido ω -aminododecanoico y/o ácido ω -aminoundecanoico.

- 25 Son combinaciones de diamina y ácido dicarboxílico, a modo de ejemplo, hexametildiamina/ácido adípico, hexametildiamina/diácido dodecanoico, octametildiamina/ácido sebácico, decametildiamina/ácido sebácico, decametildiamina/diácido dodecanoico, dodecametildiamina/diácido dodecanoico y dodecametildiamina/ácido 2,6-naftalindicarboxílico. No obstante, además se pueden emplear también todas las demás combinaciones, como decametildiamina/diácido dodecanoico/ácido tereftálico, hexametildiamina/ácido adípico/ácido tereftálico, hexametildiamina/ácido adípico/caprolactama, decametildiamina/diácido dodecanoico/ácido ω -aminoundecanoico, decametildiamina/diácido dodecanoico/laurilactama, decametildiamina/ácido tereftálico/laurilactama o dodecametildiamina/ácido 2,6-naftalindicarboxílico/laurilactama.

La producción de estos polímeros de injerto se describe más detalladamente en el documento US 6 355 358.

- 35 Aquí y en lo sucesivo, se entiende por grupos amino del copolímero de injerto de poliamina-poliamida no solo grupos amino terminales, sino también funciones amina secundarias, o bien terciarias, de la poliamina, presentes en caso dado. Para la determinación de grupos amino se disuelve 1 g de copolímero de injerto en 50 ml de m-cresol a 25°C. La disolución se titra mediante potenciometría con ácido perclórico. De este modo se determina también la concentración de grupos amino terminales de la poliamida del componente I.

- 40 El contenido en grupos carboxilo terminales del copolímero de injerto de poliamina-poliamida debía ser lo menor posible. Éste se sitúa preferentemente en un máximo de un 15 % del contenido en grupos amino, de modo especialmente preferente en un máximo de un 10 % del contenido en grupos amino, en especial preferentemente en un máximo de un 8 % del contenido en grupos amino, y de modo muy especialmente preferente en un máximo de un 5 % del contenido en grupos amino. En otra forma de realización preferente, éste asciende como máximo a 10 meq/kg, y de modo especialmente preferente como máximo a 6 meq/kg.

- 45 En la combinación de los componentes I y II de la mezcla de poliamidas se debe asegurar que ambos componentes en la mezcla de fusión sean suficientemente compatibles entre sí. La compatibilidad se puede valorar de manera especialmente sencilla mediante una medición por DSC según la norma DIN EN ISO 11357-3; ésta se refleja en que los puntos de fusión de cristalita T_m de los componentes individuales en la masa de moldeo se deben aproximar, o coinciden completamente. La distancia de puntos de fusión de cristalita de I y II en la masa de moldeo se reduce

preferentemente en al menos un 30 %, y de modo especialmente preferente en al menos un 50 %, mientras que éstos coinciden de modo especialmente preferente.

La compatibilidad de I y II se puede controlar a través de la respectiva composición. Aquí son preferentes las siguientes formas de realización:

- 5 - si las unidades monoméricas de la poliamida del componente I poseen en media 6 a 7,5 átomos de C, la proporción de poliamida del copolímero de injerto del componente II posee en media 6 a 9 átomos de C, preferentemente 6 a 8 átomos de C, y de modo especialmente preferente 6 a 7,5 átomos de C.
- Si las unidades monoméricas de la poliamida del componente I poseen en media 7,5 a 9 átomos de C, la proporción de poliamida del copolímero de injerto del componente II posee en media 6 a 10,5 átomos de C, preferentemente 7 a 9,5 átomos de C, y de modo especialmente preferente 7,5 a 9 átomos de C.
- 10 - Si las unidades monoméricas de la poliamida del componente I poseen en media 9 a 10,5 átomos de C, la proporción de poliamida del copolímero de injerto del componente II posee en media 7,5 a 12 átomos de C, preferentemente 8,5 a 11 átomos de C, y de modo especialmente preferente 9 a 10,5 átomos de C.
- Si las unidades monoméricas de la poliamida del componente I poseen en media 10,5 a 12 átomos de C, la proporción de poliamida del copolímero de injerto del componente II posee en media 9 a 13,5 átomos de C, preferentemente 10 a 12,5 átomos de C, y de modo especialmente preferente 10,5 a 12 átomos de C.
- 15

En este caso, si el componente I está constituido por varias poliamidas diferentes, el número de átomos de C de esta mezcla de poliamidas se promedia como si esta mezcla de poliamidas se presentara como poliamida. Si una de estas poliamidas es una polieteramida, en este caso se considera solo su proporción de poliamida, mientras que los bloques de poliéter no se tienen en cuenta.

En general es especialmente preferente que los valores medios de átomos de C de los componentes I y II se diferencien como máximo en 1, y en especial como máximo en 0,5; de modo muy especialmente preferente, éstos son idénticos. De modo especialmente preferente, la poliamida del componente I y la proporción de poliamida del componente II son idénticas por la composición de monómeros.

25 En todos estos casos, la proporción de poliamida del componente II es la proporción que resulta del componente II b).

Además de los componentes I y II, la mezcla de poliamidas según la invención puede contener otros componentes, como por ejemplo modificadores de tenacidad al impacto, otros termoplásticos, plastificantes y otros aditivos habituales.

30 Son modificadores de tenacidad al impacto apropiados, a modo de ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, preferentemente seleccionados a partir de

- a) copolímeros de etileno/ C_3 - bis C_{12} - α -olefina con un 20 a un 96, preferentemente un 25 a un 85 % en peso de etileno. Como C_3 - a C_{12} - α -olefina se emplea, a modo de ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno. Son ejemplos típicos a tal efecto caucho de etileno-propileno así como LLDPE y VLDPE.
- 35 b) Terpolímeros de etileno/ C_3 - a C_{12} - α -olefina dieno no conjugado con un 20 a un 96, preferentemente un 25 a un 85 % en peso de etileno y hasta un máximo de aproximadamente un 10 % en peso de un dieno no conjugado, como biciclo(2.2.1)heptadieno, 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno o 5-etilidennorborneno. Como C_3 - a C_{12} - α -olefina son igualmente apropiados, a modo de ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.
- 40

La producción de estos copolímeros, o bien terpolímeros, a modo de ejemplo con ayuda de un catalizador de Ziegler-Natta, es estado de la técnica.

Otros modificadores de tenacidad al impacto apropiados son copolímeros en bloques de estireno-etileno/butileno. En este caso. En este caso se emplean preferentemente copolímeros en bloques de estireno-etileno/butileno (SEBS), que son obtenibles mediante hidrogenación de copolímeros en bloques de estireno-butadieno-estireno. No obstante, también se pueden emplear sistemas de dos bloques (SEB) o sistemas multibloque. Tales copolímeros en bloques son estado de la técnica.

ES 2 722 324 T3

- Estos modificadores de tenacidad al impacto contienen preferentemente grupos anhídrido de ácido, que se introducen de modo conocido mediante reacción térmica o radicalaria del polímero de la cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un dicarboxilato de monoalquilo, en una concentración que sea suficiente para un buen enlace con la poliamida. Son reactivos apropiados, a modo de ejemplo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, maleinato de monobutilo, ácido fumárico, anhídrido de ácido citracónico, ácido aconítico o anhídrido de ácido itacónico. De este modo se injerta un 0,1 a un 4 % en peso de un anhídrido insaturado en el modificador de tenacidad al impacto. Según el estado de la técnica, el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor también se pueden injertar junto con otros monómeros insaturados, como por ejemplo estireno, α -metilestireno o indeno.
- 5
- 10 Otros modificadores de tenacidad al impacto apropiados son copolímeros que contienen unidades de los siguientes monómeros:
- a) un 20 a un 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
 - b) un 5 a un 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados a partir de
 - ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o bien sus sales,
- 15
- ésteres de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, con un C1- a C12-alcohol, que pueden portar, en caso dado, una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,
- 20
- c) un 0,5 a un 50 % en peso de un epóxido con insaturación olefínica, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona.

Este copolímero se compone, a modo de ejemplo, de los siguientes monómeros, no siendo exhaustiva esta enumeración:

- a) α -olefinas, como por ejemplo etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno;
- 25 b) ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales, a modo de ejemplo con Na^{\oplus} o $\text{Zn}^{2\oplus}$ como contraión; acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de dodecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-hidroxiethylacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-(2-etilhexil)acrilamida, metacrilamida, N-metilmacrilamida, N,N-dimetilmacrilamida, N-etilmacrilamida, N-hidroxiethylmetacrilamida, N-propilmacrilamida, N-butilmacrilamida, N,N-dibutilmacrilamida, N-(2-etilhexil)metacrilamida;
- 30
- 35 c) viniloxirano, aliloxirano, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido aconítico, anhídrido de ácido itacónico, además los ácidos dicarboxílicos producidos a partir de estos anhídridos mediante reacción con agua; maleinimida, N-metilmaleinimida, N-etilmaleinimida, N-butilmaleinimida, N-fenilmaleinimida, imida de ácido aconítico, imida de ácido N-metilitaconítico, imida de ácido N-fenilaconítico, imida de ácido itacónico, imida de ácido N-metilitaconítico, imida de ácido N-fenilitaconítico, N-acriloilcaprolactama, N-metacrililoilcaprolactama, N-acriloilaurinlactama, N-metacrililoilaurinlactama, viniloxazolona, isopropeniloxazolona, aliloxazolona, viniloxazinona o isopropeniloxazinona.
- 40

En el caso de un empleo de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo, éstos también actúan simultáneamente como compuesto acrílico b), de modo que, en el caso de cantidad suficiente de (met)acrilato de glicidilo, no tiene que estar contenido otro compuesto acrílico. En esta forma de realización especial, el copolímero contiene unidades de los siguientes monómeros:

45

- a) un 20 a un 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,

b) un 0 a un 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados a partir de

- ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o bien sus sales,
- ésteres de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, con un C₁- a C₁₂-alcohol,
- acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,

5 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,

c) un 0,5 a un 50 % en peso de un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, que contiene un grupo epóxido,

dando por resultado la suma de b) y c) al menos un 5,5 % en peso.

10 El copolímero puede contener otros monómeros incorporados por polimerización en cantidad reducida, en tanto éstos no afecten a las propiedades significativamente, como por ejemplo maleinato de dimetilo, fumarato de dibutilo, itaconato de dietilo o estireno.

La producción de tales copolímeros es estado de la técnica. Una variedad de diversos tipos de éstos se encuentra disponible como producto comercial, a modo de ejemplo bajo la denominación LOTADER® (Arkema; etileno/acrilato/tercomponente, o bien etileno/metacrilato de glicidilo).

15 En una forma de realización preferente, la mezcla de poliamidas según la invención contiene en este caso los siguientes componentes:

1. 60 a 96,5 partes en peso de proporción de poliamida como suma de los componentes I y II,
2. 3 a 39,5 partes en peso de un componente tenaz al impacto, que contiene grupos anhídrido de ácido, seleccionándose el componente tenaz al impacto a partir de copolímeros de etileno/ α -olefina y copolímeros en bloques de estireno,
- 20 3. 0,5 a 20 partes en peso de un copolímero que contiene unidades de los siguientes monómeros:

- a) un 20 a un 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) un 5 a un 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados a partir de
 - 25 - ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o bien sus sales,
 - ésteres de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, con un C₁- a C₁₂-alcohol, que pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,
- c) un 0,5 a un 50 % en peso de un epóxido con insaturación olefínica, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona,
- 30

ascendiendo a 100 la suma de partes en peso de los componentes según 1, 2 y 3.

En este caso, en otra forma de realización preferente, la mezcla de poliamidas contiene:

1. 65 a 90 partes en peso, y de modo especialmente preferente 70 a 85 partes en peso de proporción de poliamida como suma de los componentes I y II,
- 35 2. 5 a 30 partes en peso, de modo especialmente preferente 6 a 25 partes en peso, y en especial preferentemente 7 a 20 partes en peso de componente tenaz al impacto,
3. 0,6 a 15 partes en peso, y de modo especialmente preferente 0,7 a 10 partes en peso de copolímero que contiene preferentemente unidades de los siguientes monómeros:

- 40 a) un 30 a un 80 % en peso de α -olefina(s),
- b) un 7 a un 70 % en peso, y de modo especialmente preferente un 10 a un 60 % en peso de compuesto(s) acrílico(s),
- c) un 1 a un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente un 5 a un 30 % en peso de epóxido con insaturación olefínica, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolona u oxazinona.
- 45

Además, como componente tenaz al impacto también se pueden emplear nitrilo de caucho (NBR) o caucho de nitrilo hidrogenado (H-NBR), que contienen, en caso dado, grupos funcionales. En el documento US 2003/0220449A1 se describen masas de moldeo correspondientes.

5 Otros termoplásticos, que pueden estar contenidos en la mezcla de poliamidas, son poliolefinas en primer término. Como se describe más arriba en los modificadores de tenacidad al impacto, en otra forma de realización éstos pueden contener grupos anhídrido de ácido y presentarse entonces, en caso dado, junto con un modificador de tenacidad al impacto no funcionalizado. En otra forma de realización, éstos no están funcionalizados, y se presentan en la mezcla de poliamida en combinación con un modificador de tenacidad al impacto funcionalizado o una poliolefina funcionalizada. El concepto "funcionalizado" significa que los polímeros según el estado de la técnica
10 están provistos de grupos que pueden reaccionar con los grupos terminales de poliamida, por ejemplo grupos anhídrido de ácido, grupos carboxilo, grupos epóxido o grupos oxazolina. En este caso son preferente las siguientes composiciones:

1. 50 a 95 partes en peso de proporción de poliamida como suma de los componentes I y II,
2. 1 a 49 partes en peso de poliolefina funcionalizada o no funcionalizada, así como
- 15 3. 1 a 49 partes en peso de modificador de tenacidad al impacto funcionalizado o no funcionalizado,

ascendiendo a 100 la suma de partes en peso de los componentes según 1, 2 y 3.

En el caso de la poliolefina se trata, a modo de ejemplo, de polietileno o de polipropileno. En principio se puede emplear cualquier tipo comercial. A modo de ejemplo entran en consideración: polietileno lineal de densidad elevada, media o reducida, LDPE, copolímeros de etileno-éster acrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo,
20 homopolipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros aleatorios de propeno con eteno y/o 1-buteno, copolímeros en bloques de etileno-propileno, y otros similares. La poliolefina se puede producir según cualquier procedimiento conocido, a modo de ejemplo según Ziegler-Natta, según el procedimiento de Phillips, por medio de metalocenos o por vía radicalaria.

En una posible forma de realización, la mezcla de poliamida contiene un 1 a un 25 % en peso de plastificante, de modo especialmente preferente un 2 a un 20 % en peso, y en especial preferentemente un 3 a un 15 % en peso.

Los plastificantes y su empleo en poliamidas son conocidos. Se puede extraer una visión de conjunto general sobre plastificantes, que son apropiados para poliamidas, de Gächter/Müller, Kunststoffadditive, editorial C. Hanser, 2ª edición, página 296.

30 Compuestos apropiados como plastificantes habituales son, por ejemplo, ésteres de ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 20 átomos de C en el componente alcohólico o amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amínico, preferentemente amidas de ácido bencenosulfónico. Como plastificantes entran en consideración, entre otros, p-hidroxibenzoato de etilo, p-hidroxibenzoato de octilo, p-hidroxibenzoato de i-hexadecilo, n-octilamida de ácido toluenosulfónico, n-octilamida de ácido toluenosulfónico, n-butilamida de ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida de ácido benceno sulfónico.

35 Además, la mezcla de poliamidas puede contener aún cantidades habituales de aditivos, que se requieren para el ajuste de determinadas propiedades. Son ejemplos a tal efecto pigmentos, o bien cargas, como hollín, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, fibras de refuerzo, como por ejemplo fibras de vidrio, agentes auxiliares de elaboración, como ceras, estearato de cinc o estearato de calcio, antioxidantes, estabilizadores UV, así como aditivos que concenden propiedades antielectrostáticas, como por ejemplo fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable, o
40 bien hollín conductivo.

La mezcla de poliamidas según la invención se puede presentar como mezcla anhídrica, a modo de ejemplo como mezcla de granulados o como mezcla de polvo. En una forma de realización de la misma, ésta es la mezcla de granulados, que se basan en el componente I, o bien el componente II; estos granulados pueden contener además los demás componentes. No obstante, la mezcla de poliamidas se puede presentar también como masa de moldeo,
45 mezclándose los componentes individuales conjuntamente en la masa fundida, extrusionándose como barra y granulándose.

Para la producción de piezas moldeadas se puede emplear también una mezcla anhídrica, debiéndose efectuar la elaboración bajo condiciones de cizallamiento.

- 5 En el caso de empleo concomitante de un compuesto con al menos dos unidades carbonato se obtiene un aumento de peso molecular de poliamida especialmente eficiente. De este modo, en la producción de piezas moldeadas de grandes dimensiones, la mezcla de poliamidas contiene preferentemente un compuesto con al menos dos unidades carbonato en una proporción cuantitativa de un 0,005 a un 10 % en peso, calculado en relación con la proporción de poliamida empleada. Esta relación se sitúa preferentemente en el intervalo de un 0,01 a un 5,0 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 0,05 a un 3 % en peso. En este caso, el concepto "carbonato" significa ésteres de ácido carbónico, en especial con fenoles o alcoholes. Tal mezcla de poliamidas es igualmente una forma preferente de realización de la invención.
- 10 El compuesto con al menos dos unidades carbonato puede ser de bajo peso molecular, oligomérico o polimérico. Éste puede estar constituido completamente por unidades carbonato, o puede contener otras unidades. Éstas son preferentemente unidades oligo- o poliamida, -éster, -éter, -eteréster o -eteramida. Tales compuestos se pueden producir mediante procedimientos de oligo- o polimerización conocidos, o bien mediante reacciones análogas a polimerización.
- 15 En una forma de realización preferente, en el caso del compuesto con al menos dos unidades carbonato se trata de un policarbonato, a modo de ejemplo a base de bisfenol A, o bien de un copolímero en bloques que contiene tal bloque de policarbonato.
- 20 La dosificación del compuesto empleado como aditivo con al menos dos unidades carbonato en forma de una mezcla básica posibilita una dosificación más exacta del aditivo, ya que se emplean mayores cantidades. Además se mostró que, mediante el empleo de una mezcla básica, se obtiene una calidad de producto de extrusión mejorada. La mezcla básica comprende como material matriz preferentemente una poliamida en sentido estricto o una polieteramida.
- 25 La concentración de compuesto con al menos dos unidades carbonato en la mezcla básica asciende preferentemente a un 0,15 hasta un 50 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,2 a un 25 % en peso, y en especial preferentemente un 0,3 a un 15 % en peso. La producción de tal mezcla básica se efectúa de modo habitual, conocido por el especialista.
- 30 En el documento US 7 005 481, al que se hace referencia expresamente en este caso, se describen detalladamente compuestos apropiados con al menos dos unidades carbonato, así como mezclas básicas apropiadas.
- Un aditivo para el ajuste de peso molecular en poliamidas que se basa en este principio se distribuye por la firma Brüggemann KG bajo la denominación Brüggolen M1251. Las aplicaciones primarias se sitúan en el campo del ajuste de la viscosidad para reciclado de PA6 o PA66, que se reutiliza en masas de moldeo de extrusión. En el caso del aditivo Brüggolen M1251 se trata de una mezcla básica de un policarbonato de baja viscosidad, a modo de ejemplo Lexan 141, en una PA6 terminada en ácido. Una reacción de grupos amino terminales contenidos en el material a condensar es causante del aumento de peso molecular.
- 35 La eficacia del método se muestra en el documento US 7 005 481 en el ejemplo de condensación de PA6 y PA66, empleándose los policondensados correspondientes en forma pura, pero conteniendo parcialmente también cargas.
- 40 La invención es aplicable en poliamidas, que contienen al menos 5 ppm de fósforo en forma de un compuesto ácido debido a la producción. En este caso, a la masa de moldeo de poliamida se añade un 0,001 a un 10 % en peso, referido a la poliamida, de una sal de un ácido débil antes de la composición o en la composición. En el documento US 2005/038201 A1 se dan a conocer sales apropiadas, a las que se hace referencia expresamente en este caso.
- 45 No obstante, la invención es igualmente aplicable de modo conveniente en poliamidas, que contienen menos de 5 ppm de fósforo, o incluso no contienen fósforo en forma de un compuesto ácido, debido a la producción. En este caso se puede, pero es necesario añadir una sal correspondiente de un ácido débil.
- 50 El compuesto con al menos dos unidades carbonato se añade como tal o como mezcla básica, preferentemente solo tras la composición, pero a más tardar durante la elaboración. En la elaboración se mezcla preferentemente la mezcla de poliamidas a condensar como granulado con el granulado del compuesto con al menos dos unidades carbonato, o la correspondiente mezcla básica. No obstante, también se puede producir una mezcla de granulado de la masa de moldeo de poliamida compuesta acabada con el compuesto con al menos dos unidades carbonato, o bien la mezcla básica, transportar o almacenar a continuación, y elaborar después la misma. Por consiguiente, naturalmente también se puede proceder con mezclas pulverulentas. Según esta forma de realización preferente es decisivo que la mezcla se funda solo en la elaboración. Es recomendable un mezclado exhaustivo de la masa

fundida en la elaboración. No obstante, la mezcla básica se puede añadir con dosificación de modo igualmente conveniente también como corriente de masa fundida, con ayuda de una extrusora dispuesta, a la fusión de la masa de moldeo de poliamida a elaborar, y después mezclar exhaustivamente.

5 El procedimiento para la producción de tales piezas moldeadas se describe de forma general en el documento US 2006/182916 y el documento US 2006/183869.

10 Ya que las unidades carbonato reaccionan con los grupos amino terminales de la poliamida y actúan como prolongadores de cadenas de este modo, en este caso es necesario que la poliamida del componente I presente un exceso de grupos amino terminales en esta forma de realización. En este caso, la poliamida del componente I contiene preferentemente 10 a 40 meq/kg, de modo especialmente preferente 14 a 35 meq/kg, y en especial preferentemente 28 a 32 meq/kg de grupos carboxilo terminales.

La mezcla de masa fundida obtenida mediante reacción de la mezcla de reacción con el compuesto con al menos dos unidades carbonato se descarga y se solidifica. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, de las siguientes maneras:

- 15 - La fusión se extrusiona como perfil, a modo de ejemplo como tubo.
- La fusión se moldea como lámina o placa; a continuación ésta se puede estirar, en caso dado monoaxialmente o biaxialmente y/o arrollar alrededor de una pieza moldeada. La lámina o placa también se puede embutir a profundidad antes de la elaboración posterior.
- La fusión se extrusiona para dar piezas moldeadas previas, que se conforman a continuación en un procedimiento de moldeo por soplado.
- 20 - La fusión se elabora en un proceso de moldeo por inyección para dar una pieza moldeada.

25 En una forma de realización, las piezas moldeadas producidas según la invención son cuerpos huecos, en especial con grandes diámetros, a modo de ejemplo revestimientos, tubos de línea de gas, capas de conductos marítimos, conductos submarinos o conductos de abastecimiento, conductos de refinería, conductos hidráulicos, conductos para productos químicos, canales de cable, conductos de abastecimiento de gasolineras, conductos de ventilación, tubos de succión de aire, cuellos de llenado de tanque, conductos de agente refrigerante, depósitos de reserva y tanques de combustible. Tales piezas moldeadas son producibles, a modo de ejemplo, mediante extrusión, coextrusión o moldeo por soplado, incluyendo moldeo por soplado por succión, moldeo por soplado 3-D, procedimientos de inserción de tuberías y de manipulación de tuberías. Estos procedimientos son estado de la técnica.

30 En este caso, la pared de las piezas moldeadas, y en especial de los cuerpos huecos o perfiles huecos, puede ser monocapa, y en este caso estar constituida completamente por la masa de moldeo según la invención, pero también puede ser multicapa, pudiendo formar la masa de moldeo según la invención la capa externa, la capa interna y/o la capa media. La pared puede estar constituida por una variedad de capas; el número de capas se ajusta al fin de aplicación. La otra capa, o bien las otras capas, están constituidas por masas moldeadas a base de otros polímeros, a modo de ejemplo de polietileno, polipropileno, polímeros fluorados, o por metal, a modo de ejemplo acero. A modo de ejemplo, los conductos flexibles empleados para los conductos marítimos presentan estructura multicapa; por regla general, éstos están constituidos por una estructura de acero, que contiene al menos una capa polimérica, y generalmente al menos dos capas poliméricas. Tales "tuberías flexibles no adheridas" se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 01/61232, el documento US 6 123 114 y el documento US 6 085 799; además se caracterizan más detalladamente en API Recommended Practice 17B, "práctica recomendada para tuberías flexibles", 5ª edición, mayo 2014, así como en API Specification 17J, "especificación para tuberías flexibles no adheridas", 4ª edición, mayo 2014. En este contexto, la expresión "no adheridas" significa que al menos dos de las capas, incluyendo capas de armadura, y capas de material sintético, no están unidas entre sí constructivamente. Por regla general, el tubo contiene al menos dos capas de armadura, que están unidas entre sí más allá de la longitud del tubo de manera directa, o bien indirecta, es decir, a través de varias capas. De este modo el tubo se vuelve suficientemente elástico y flexible para arrollarse con fine de transporte. En este caso, las capas poliméricas adoptan por una parte la función de sellado del tubo, de modo que el fluido transportado no se pueda salir, por otro lado, si la capa se sitúa externamente, la función de protección de las capas de acero contra el agua de mar circundante. En una forma de realización, la capa de polímero que hermetiza contra el fluido transportado está extrusionada sobre una carcasa situada internamente. Esta capa polimérica, frecuentemente llamada también capa barrera, como se ha descrito anteriormente, puede estar constituida a su vez por varias capas poliméricas.

55 En otra forma de realización, un tubo metálico rígido contiene un revestimiento interno, que es una pieza moldeada tubular según la invención. La introducción de tal revestimiento interno en un tubo metálico se describe más detalladamente, a modo de ejemplo, en el documento US2010/0300573, así como en la literatura indicada en el mismo.

5 Mediante el empleo de polieteramida en la mezcla básica o en la mezcla de poliamida empleada se puede aumentar ventajosamente la flexibilidad de la masa de moldeo, de modo que en tales capas barrera o revestimientos internos se puede suprimir, en caso dado, otra plastificación mediante plastificantes externos. Esto tiene la ventaja de que, también en el caso de contacto con medios fuertemente extractivos, como por ejemplo dióxido de carbono supercrítico, las propiedades de material permanecen constantes.

Además, se puede recubrir un tubo metálico rígido con la masa de moldeo según la invención, a modo de ejemplo mediante revestimiento por extrusión. Por el documento US 2010/0300572, el documento US 2012/0000541 y el documento US 2010/0257932 son conocidos producción y empleo de tales tubos revestidos.

La invención se explica más detalladamente a continuación por medio de ejemplos.

10 Ejemplo de producción 1: copolímero de injerto de poliamina-poliamida (denominado "copolímero de injerto" en lo sucesivo)

15 Se fundieron 95,5 kg de laurilactama en una caldera de calefacción a 180°C hasta 210°C, y se trasladaron a una caldera de policondensación a prueba de presión; a continuación se añadieron 5,0 kg de agua y 0,0113 kg de una disolución acuosa al 50 por ciento de ácido hipofosforoso. La disociación de lactama se llevó a cabo a 280°C bajo la presión propia que se ajusta; después se descomprimió en el intervalo de 3 horas a una presión de vapor de agua residual de 5 bar, y se añadieron con dosificación 9,0 kg de una disolución acuosa al 50 por ciento de una polietilenimina (LUPASOL® G 100 de BASF SE), así como 0,18 kg de diácido dodecanoico. Ambos componentes se incorporaron bajo la presión propia que se ajusta; a continuación se descomprimió a presión atmosférica, y después se condujo nitrógeno 2 horas a 280°C sobre la masa fundida. La masa fundida clara se descargó como cordón a través de una bomba de masa fundida, se enfrió en el baño de agua y se granuló a continuación. η_{rel} : 1,41

Concentración de grupos amino:	792 meq/kg
Concentración de grupos carboxilo terminales:	0 meq/kg

Ejemplo de producción 2: masa de moldeo de poliamida con PA12 ramificada

25 Según un procedimiento del estado de la técnica se produjo una PA12 regulada con ácido tricarbóxico y ácido dicarbóxico, constituida por 1000,0 kg de laurilactama (99,79 % en moles), 43,0 kg de agua, 0,114 kg de una disolución acuosa al 50 por ciento de ácido hipofosforoso, 1,231 kg de diácido dodecanoico (0,11 % en moles) y 1,066 kg de ácido trimésico (0,10 % en moles). El análisis dió por resultado: η_{rel} : 2,1

Concentración de grupos amino:	14 meq/kg
Concentración de grupos carboxilo terminales:	39 meq/kg

30 La poliamida obtenida se mezcló de modo conocido con 145,0 kg de BBSA (n-butilamida de ácido bencenosulfónico), 12,0 kg de estabilizadores y 0,230 kg de agentes auxiliares de elaboración, para obtener una masa moldeada, como se emplearía típicamente para la producción de revestimientos internos para tubos metálicos. La masa fundida se descargó como cordón y se granuló.

Ejemplo de producción 3: mezcla de poliamidas según la invención

35 Se mezcló mecánicamente 90 kg de granulado del ejemplo de producción 2 con 10 kg de granulado de copolímero de injerto del ejemplo de producción 1, la mezcla anhidra, o bien la mezcla de granulado obtenida se empleó directamente en la subsiguiente elaboración posterior.

Ejemplo de producción 4: mezcla de granulado reactiva

Se mezclaron mecánicamente entre sí como granulado los siguientes componentes:

40 75 kg de componente A, producido mediante mezclado en fusión de un 83,223 % en peso de una PA12 no ramificada, regulada con amina, con η_{rel} de 2,15, concentración de grupos amino 40 meq/kg, así como concentración de grupos carboxilo terminales 10 meq/kg, un 4,744 % en peso de Exxelor® VA 1803 (caucho de etileno-propileno que contiene grupos anhídrido de ácido carboxílico como modificador de tenacidad al impacto), un 10,403 % en peso de BBSA, un 1,524 % en peso de estabilizadores y un 0,124 % en peso de estearato de calcio.

5 25 kg de componente B, producido mediante mezclado en fusión de un 82,196 % en peso de una PA12 no ramificada, regulada con amina, con η_{rel} de 2,15, concentración de grupos amino 10 meq/kg y concentración de grupos carboxilo terminales 40 meq/kg, un 4,685 % en peso de Exxelor® VA 1803, un 1,726 % en peso de Brüggolen® M1251 (copolímero en bloques a base de policarbonato y PA6), un 10,275 % en peso de BBSA, un 0,994 % en peso de estabilizadores y un 0,123 % en peso de estearato de calcio.

La mezcla de granulado obtenida se empleó directamente en la elaboración subsiguiente; en este caso, mediante la reacción con Brüggolen® M1251 aumentaron claramente la viscosidad de fusión, así como la viscosidad de disolución.

Ejemplo de producción 5: mezcla de granulado reactiva con copolímero de injerto

10 Se mezclaron mecánicamente entre sí los siguientes componentes como granulado: 70 kg de componente A como en el ejemplo de producción 4, con la única diferencia de que un 13,300 % en peso del 83,223 % en peso de PA12 regulada con diamina se sustituyó por el copolímero de injerto del ejemplo de producción 1.

30 kg de componente B como en el ejemplo de producción 4.

15 La mezcla de granulado obtenida se empleó directamente en la subsiguiente elaboración posterior, en este caso, mediante la reacción con Brüggolen® M1251 aumentaron claramente la viscosidad de fusión, así como la viscosidad de disolución.

Producción de los cuerpos de ensayo

20 Los productos de los ejemplos de producción 2 a 5 se extrusionaron respectivamente para dar tubos con un diámetro externo de 12 mm y un grosor de pared de 1 mm. Los tubos extrusionados se almacenaron en botellas de vidrio con tapas roscadas a 120°C en agua VE. A tal efecto se empleó un esterilizador de vapor Laboklav con botellas de muestra discretas.

En las muestras se llevaron a cabo las siguientes investigaciones:

- 25
- la viscosidad inherente corregida CIV se determinó en cuerpos de ensayo extraídos según la norma API Technical Report 17 TR2, primera edición, junio 2003, apéndice D. El procedimiento descrito para PA11 en la misma se puede generalizar para todas las poliamidas. Éste corresponde a la norma ISO 307:1994, pero con 20 °C en el baño en lugar de 25 °C.
 - Para la medición del alargamiento de rotura según la norma ASTM D638 se cortó el cuerpo de ensayo tipo V a partir de los tubos.

30 Los resultados se presentan en la tabla 1 y en las figuras 1 y 2. En el ejemplo comparativo 1 se prescindió de la medición de alargamiento de rotura debido a la baja estabilidad a la hidrólisis.

Tabla 1: resultados de los ensayos de hidrólisis (B = ejemplo según la invención; VB = ejemplo comparativo)

Ejemplo	Control	0d	4d	5d	12d	21d	25d	35d	42d	50d	75d	100d	126d
VB 1	CIV [dl/g]	1,651	1,514	-	-	-	1,201	-	1,044	-	-	-	-
del ejemplo de producción 2													
B1	CIV [dl/g]	1,619	-	1,656	1,686	1,648	-	1,609	-	1,619	1,550	1,552	1,514
del ejemplo de producción 3	Alargamiento de rotura [%]	375	-	212	254	284	-	267	-	214	112	37	18
VB 1	CIV [dl/g]	2,048		1,791	1,431	1,163		0,995		0,979	0,951	0,969	0,959
del ejemplo de producción 4	Alargamiento de rotura [%]	332		256	256	282		201		112	25	14	10
B 2	CIV [dl/g]	1,649		1,580	1,455	1,342		1,223		1,209	1,138	1,150	1,129
del ejemplo de producción 5	Alargamiento de rotura [%]	320		276	263	263		230		231	172	151	60

5 En la figura 1 se identifica que la mejor estabilización a la hidrólisis se obtiene si la poliamida del componente I está ramificada, y contiene un exceso de grupos carboxilo. Si, según el ejemplo 2, se emplea como componente I una poliamida no ramificada con exceso en grupos amino (en este caso una mezcla de una poliamida regulada con diamina y una poliamida regulada con ácido dicarboxílico con un exceso en grupos amino resultante en suma), de este modo el valor límite de 1,2 dl/g predeterminado mediante la aplicación (revestimiento interno para un tubo metálico en el transporte de petróleo bruto), en el caso de valor CIV, se alcanza de manera relativamente temprana en el almacenamiento en agua, pero se alcanza aún más de una duplicación de la vida útil en comparación con el estado de la técnica, como se ilustra mediante el ejemplo comparativo 2. Por otra parte, el alargamiento de rotura (véase la figura 2) como otro criterio referido a la aplicación alcanza muy tarde el valor límite de un 50 %, predeterminado por medio de la aplicación. Esto significa que la masa de moldeo contiene aún suficientes reservas mecánicas, a pesar de hidrólisis avanzada.

15 La estabilización a la hidrólisis hallada se obtiene solo en el borde mediante los grupos amino introducidos con el copolímero de injerto. Durante el almacenamiento en agua tiene lugar más bien una reacción entre el componente I y el componente II. En la figura 3 se muestra la distribución de pesos moleculares, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en hexafluorisopropanol, la muestra en blanco del ejemplo 1, así como de una muestra del ejemplo 1 almacenada en agua 50 días a 120°C. En el caso de la muestra en blanco (curva roja) se identifica el copolímero de injerto claramente como componente de bajo peso molecular con volumen de elución elevado. Después de 50 días de almacenamiento en agua, este componente ha desaparecido esencialmente; a tal efecto se ha formado un hombro en la zona de peso molecular elevado. Esto explica el hecho de que el valor CIV se sitúe en un nivel inalterado después de 50 días. Por lo tanto, el mecanismo de acción en la estabilización a la hidrólisis es complejo e incluye una reacción entre los componentes I y II. Esta reacción se refleja también en el ascenso de viscosidad de disolución hallado en los primeros días de almacenamiento en agua.

REIVINDICACIONES

1.- Tubo metálico que contiene una capa a partir de una masa de moldeo de poliamida, que contiene, en al menos un 50 % en peso, una proporción de poliamida que está constituida por los siguientes componentes:

5 I) 60 a 98 partes en peso de una poliamida, que contiene 10 a 70 meq/kg de grupos carboxilo terminales y una viscosidad de disolución relativa η_{rel} , determinada según la norma ISO 307 bajo empleo de una disolución al 0,5 % en peso en m-cresol a 25°C, de al menos 1,90, así como

II) 2 a 40 partes en peso de un copolímero de injerto de poliamina-poliámida, que se produce a partir de los siguientes monómeros:

10 a) un 0,5 a un 25 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total, de una poliamina con al menos 4 átomos de nitrógeno, así como

b) un 75 a un 99,5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total, de monómeros que forman poliamida, seleccionados a partir de lactamas, ácidos ω -aminocarboxílicos y/o combinaciones equimolares de diamina y ácido dicarboxílico,

15 con la condición de que la concentración de grupos amino del copolímero de injerto se sitúe en el intervalo de 100 a 2500 meq/kg,

ascendiendo a 100 la suma de partes en peso de I) y II), debiendo aproximarse o coincidir por completo los puntos de fusión de cristalita T_m de los componentes individuales en la masa de moldeo.

2.- Tubo metálico según la reivindicación 1,

20 caracterizado por que es un tubo flexible o rígido, que contiene la capa a partir de la masa de moldeo de poliamida como revestimiento interno o como capa de un revestimiento interno multicapa.

3.- Tubo metálico según la reivindicación 1, caracterizado por que es un tubo rígido, que contiene la capa a partir de la masa de moldeo de poliamida como revestimiento externo.

25 4.- Tubo metálico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la poliamida del componente I se produjo bajo empleo de un 0,01 a un 0,6 % en moles, referido a la totalidad de monómeros empleados, de un regulador de peso molecular al menos trifuncional, cuyos grupos funcionales son grupos carboxilo y/o grupos amino, o bien sus derivados.

5.- Tubo metálico según la reivindicación 4, caracterizado por que la poliamida del componente I se produce con ácido tricarboxílico y, en caso dado adicionalmente, ácido dicarboxílico como regulador del peso molecular.

30 6.- Tubo metálico según la reivindicación 4, caracterizado por que la poliamida del componente I se produce con una mezcla de triamina y ácido dicarboxílico como regulador del peso molecular.

7.- Tubo metálico según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que la concentración de grupos carboxilo terminales es más elevada que la concentración de grupos aminoterminales en la poliamida del componente I.

35 8.- Tubo metálico según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que la masa de moldeo de poliamida contiene un 0,005 a un 10 % en peso de un compuesto con al menos dos unidades carbonato, calculado en relación con la proporción de poliamida empleada.

9.- Empleo del tubo metálico según una de las reivindicaciones 1, 2, así como 5 a 8, para el transporte de un medio de acción hidrolizante.

- Valor limite
- Ejemplo comparativo 1
- Ejemplo 1
- Ejemplo comparativo 2
- Ejemplo 2



Fig. 1

- Valor límite
- Ejemplo comparativo 1
- Ejemplo 1
- Ejemplo comparativo 2
- Ejemplo 2

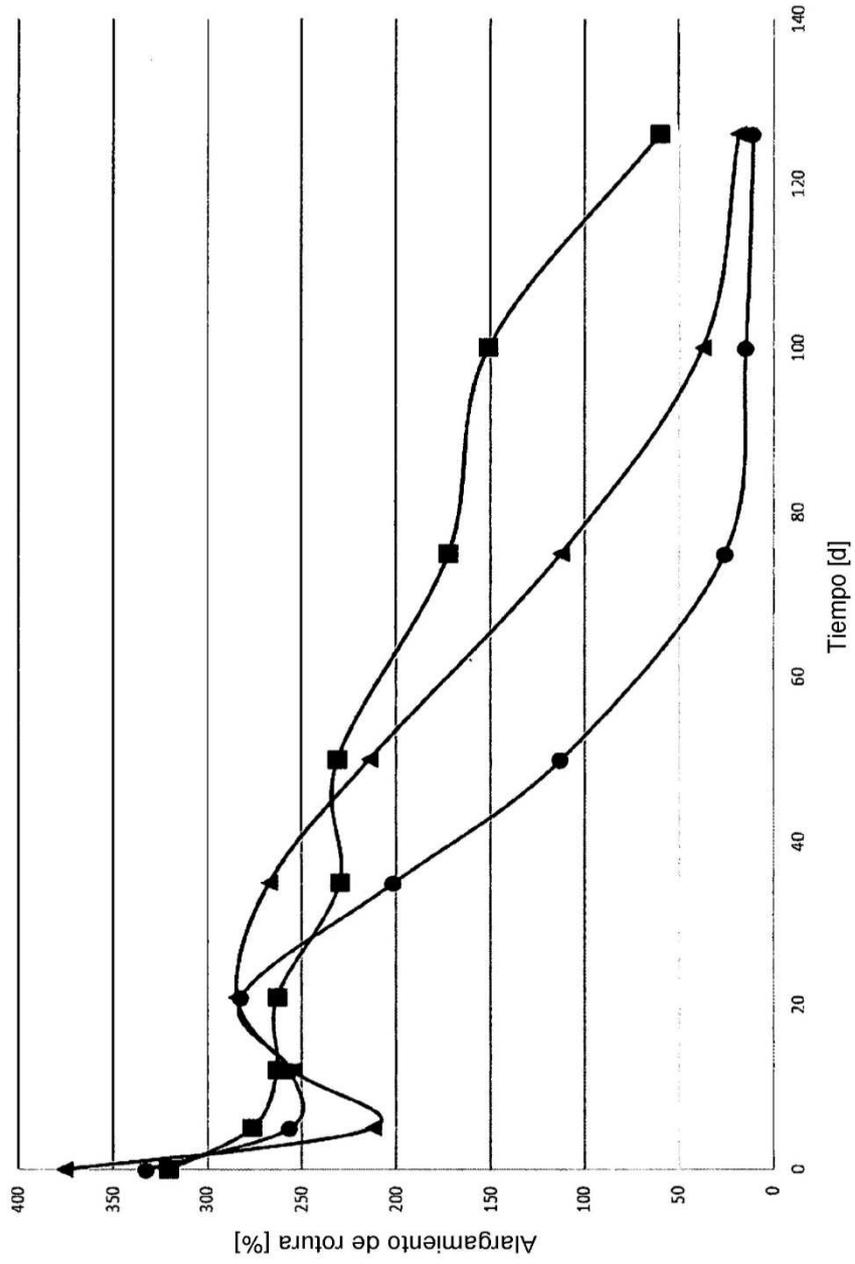


Fig. 2

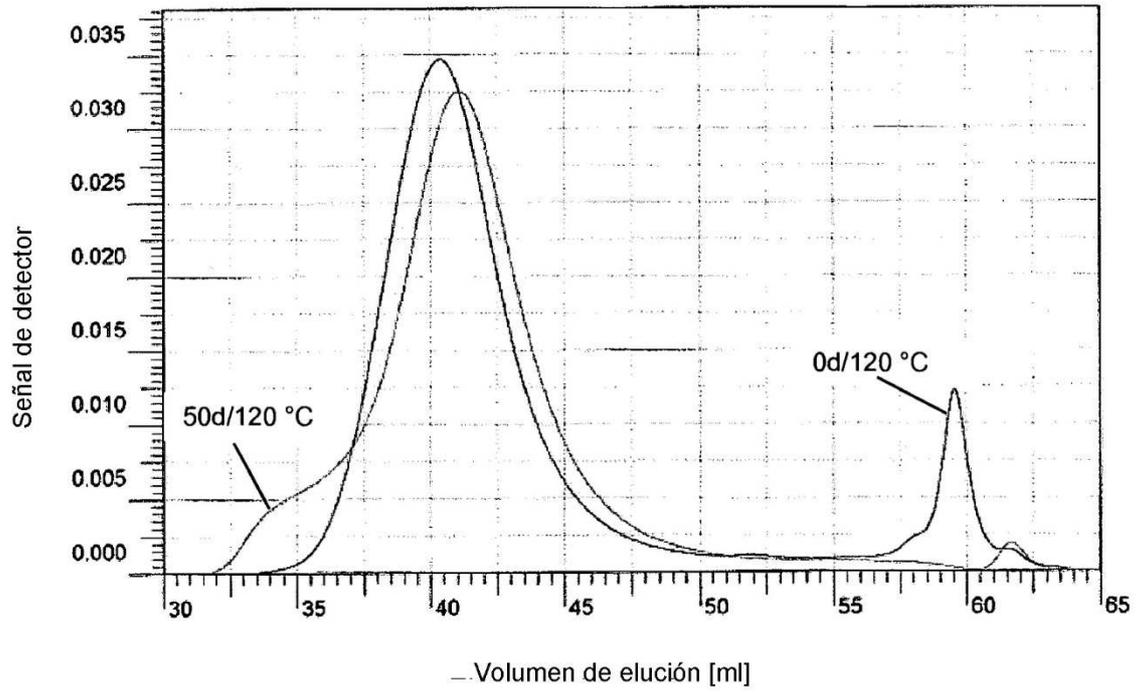


Fig. 3