

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 081**

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 17199821 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2021 EP 3296345**

54 Título: **Mezcla de poliamidas estable a la hidrólisis**

30 Prioridad:

26.08.2014 EP 14182218

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

04.11.2021

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS 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 2 874 081 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de poliamidas estable a la hidrólisis

La invención se refiere a una masa de moldeo de poliamida estable a la hidrólisis, así como a piezas moldeadas a partir de esta.

5 En base a su perfil de propiedades, las poliamidas, y en especial poliamidas con una baja concentración de grupos carbonamida, como PA11 y PA12, han hallado múltiples campos de empleo técnicos. En este caso se deben citar, entre otros, conductos para el transporte de agentes refrigerantes en la industria del automóvil o también revestimiento interno en el sector de extracciones de petróleo marítimas, en las que se solicita en especial una buena estabilidad a la hidrólisis. Sin embargo, para tales aplicaciones se exigen en medida creciente materiales
10 con estabilidad a la hidrólisis aún más elevada, en especial a temperaturas más elevadas.

Por el documento US 5 850 855 es conocido un conducto de 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 debe mejorar 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, debido al elevado peso molecular vinculado a esto,
15 la poliamida posee solo una baja concentración de grupos terminales. Si aquí se presenta un exceso de grupos terminales, este no es eficaz ya desde el punto de vista puramente cuantitativo. Además, esta solución está limitada a tubos con diámetros reducidos, como son típicos en aplicaciones automovilísticas.

No obstante, en la extrusión de tubos, perfiles y otros cuerpos huecos, en especial en geometrías de grandes dimensiones, tras la salida de la fusión de la herramienta se pueden producir diversas dificultades, que son ocasionadas por la fuerza de gravedad, entre otras cosas. Un combado del tubo de fusión saliente es aquí un signo óptico de una baja viscosidad de fusión. La fuerza de gravedad conduce a un desplazamiento del grosor de paredes, de modo que se puede producir una distribución irregular de grosores de pared del cuerpo hueco. Además, los tamaños geométricos y las formas geométricas obtenibles en la extrusión de perfiles están muy limitadas. La rigidez de fusión de poliamidas convencionales no es aquí suficiente para poder obtener las geometrías preferentes de manera técnica, rentable, dimensionalmente estable y segura. Una baja rigidez de fusión conduce además a un desarrollo de extrusión intranquilo, inestable, que se puede traducir en que el cordón de extrusión entre de manera intranquila en la unidad de calibrado. Esto puede conducir a trastornos en la producción. Por el contrario, si el tubo de fusión posee una elevada rigidez de fusión después de abandonar la tobera, este marcha de manera claramente más estable y se vuelve insensible frente a influencias de extrusión
20 externas. En el caso de una extrusión vertical (por ejemplo, pieza moldeada previa), el tubo de fusión extruido no se debe alargar, con lo cual se reduciría el grosor de pared, ni tampoco cortar. El tamaño de las geometrías producibles mediante esta técnica de extrusión se limita actualmente mediante la rigidez de fusión de la masa de moldeo de poliamida empleada. Para poder extruir grandes dimensiones, precisamente aquí se requiere una elevada rigidez de fusión.

35 No obstante, la extrusión de una masa de moldeo de poliamida con elevada rigidez de fusión es complicada debido a la elevada viscosidad. A tal efecto es necesario 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 se presenta una carga de motor elevada ya con rendimientos menores.

40 Para este problema, en el documento US 8 647 551 y el documento US 8 580 899 se proporciona 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 primeramente la mezcla
45 previa en este paso y efectuándose la condensación. 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 al menos en 50 %. En este procedimiento es desventajoso que se consuman grupos amino terminales en la reacción del compuesto con al menos dos unidades carbonato y la poliamida. Estos ya no se encuentran disponibles para la estabilización frente
50 a la hidrólisis.

En el documento US 6 677 015 se describe una masa de moldeo con buena moldeabilidad por soplado; esta está constituida al menos en 50 % en peso por una poliamida, que se produce bajo empleo de 0,05 a 2,5 % en peso de una poliamina como ramificador. Esta masa de moldeo muestra una marcada viscosidad estructural; no obstante, en este documento se describe solo la producción de piezas moldeadas de volumen relativamente
55 reducido.

Se pueden elaborar masas de moldeo similares a las del documento US 6 677 015 según el documento US 2010/0009106, el documento US 2010/0300573, el documento US 2011/0209768 y el documento US 2011/0165358 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.

5 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 este se describe que una mezcla previa, a partir de una masa de moldeo de poliamida y 0,1 a 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.

10

Los documentos EP 1216826A2 y EP 1065048A2 describen uniones de varias capas que contienen capas a partir de masas de moldeo que presentan un bajo contenido en poliamida (por debajo de 50 % en peso).

15

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.

20

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 una parte 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.

25

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

30

- 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-poliámida, que se produce a partir de los siguientes monómeros:
 - a) 0,5 a 25 % en peso, preferentemente 1 a 20 % en peso, y de modo especialmente preferente 1,5 a 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) 75 a 99,5 % en peso, preferentemente 80 a 99 % en peso, y de modo especialmente preferente 84 a 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,

35

40

45

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), y produciéndose además la poliamida del componente I bajo empleo de 0,01 a 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, aproximándose o coincidiendo completamente los puntos de fusión de cristalita T_m de los componentes individuales en la masa de moldeo.

55

Con derivados se alude a aquellos que se transforman como intermedios en grupos carboxilo o grupos amino durante la policondensación, o bien reaccionan análogamente a estos, 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. La mezcla de poliamidas se puede presentar como masa de moldeo, o bien como sus precursores, es decir, como mezcla anhidra de componentes I y II.

Además, es objeto de la invención una pieza moldeada que contiene una zona de la mezcla de poliamidas según la invención, presentándose la mezcla de poliamidas 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 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 caprillactama), 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. Estas 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 4 hasta 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a 10 hasta 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 debe emplear una polieteramida ramificada. Preferentemente se emplean polieterdiaminas que contienen en media al menos 2,3 átomos de carbono por oxígeno de éter en la cadena.

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 30 a 99 % en peso, preferentemente 40 a 98 % en peso, y de modo especialmente preferente 50 a 96 % en peso de poliamida en sentido estricto, así como 1 a 70 % en peso, preferentemente 2 a 60 % en peso, y de modo especialmente preferente 4 a 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. Son reguladores de peso molecular apropiados, a modo de ejemplo, monoaminas, ácidos monocarboxílicos, diaminas, ácidos dicarboxílicos, triaminas, ácidos tricarboxílicos, tetraminas, 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

5 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 0,01 a 0,6 % en moles, preferentemente 0,1 a 0,5 % en moles, y de modo especialmente preferente 0,15 a 0,4 % en moles, referido respectivamente a la totalidad de monómeros empleados.

10 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 a fenoltaleína hasta viraje de color.

20 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.

25 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.

30 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 (Römpf 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
 35 $((H_2N-(CH_2)_3)_2N-(CH_2)_3)_2N-(CH_2)_2-N((CH_2)_2-N((CH_2)_3-NH_2)_2)_2$ (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,

45 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.

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, caprilactama, ácido ω -aminocaprílico, laurilactama, ácido ω -aminododecanoico y/o ácido ω -aminoundecanoico.

- 5 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,
- 10 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.

- 15 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.

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

- 25 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; esta 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
- 30 preferentemente en al menos 30 %, y de modo especialmente preferente en al menos 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:

- 35 - 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.
- 40 - 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,
- 45 preferentemente 10 a 12,5 átomos de C, y de modo especialmente preferente 10,5 a 12 átomos de C.

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.

- 50 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.

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.

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

10 a) copolímeros de etileno/ C_3 - bis C_{12} - α -olefina con 20 a 96, preferentemente 25 a 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.

15 b) Terpolímeros de etileno/ C_3 - a C_{12} - α -olefina dieno no conjugado con 20 a 96, preferentemente 25 a 85 % en peso de etileno y hasta un máximo de aproximadamente 10 % en peso de un dieno no conjugado, como biciclo(2.2.1)heptadieno, 1,4-hexadieno, dicitropentadieno 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.

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.

20 Otros modificadores de tenacidad al impacto apropiados son copolímeros en bloques de estireno-etileno/butileno. 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.

25 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 0,1 a 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.

30

Otros modificadores de tenacidad al impacto apropiados son copolímeros que contienen unidades de los siguientes monómeros:

- 35 a) 20 a 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) 5 a 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 alcohol C1 a C12, que pueden portar, en caso dado, una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,

40 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,
- c) 0,5 a 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:

- 5 a) α -olefinas, como por ejemplo etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno;
- 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-hidroxietilacrilamida, N-propilacrilamida, N-butilacrilamida, N-(2-etilhexil)acrilamida, metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-propilmetacrilamida, N-butilmetacrilamida, N,N-dibutilmetacrilamida, N-(2-etilhexil)metacrilamida;
- 10 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-fenilitaconítico, imida de ácido itacónico, imida de ácido N-metilitaconítico, imida de ácido N-fenilitaconítico, N-acriloilcaprolactama, N-metacriloilcaprolactama, N-acriloilaurinlactama, N-metacriloilaurinlactama, viniloxazolona, isopropeniloxazolona, aliloxazolona, viniloxazinona o isopropeniloxazinona.
- 15
- 20

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:

- 25 a) 20 a 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
- b) 0 a 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 alcohol C_1 a C_{12} ,
 - acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,
- 30 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,
- c) 0,5 a 80 % en peso de éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, que contiene grupo epóxido, dando por resultado la suma de b) y c) al menos 5,5 % en peso.

35 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).

40 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,
- 45 3. 0,5 a 20 partes en peso de un copolímero que contiene unidades de los siguientes monómeros:
 - a) 20 a 94,5 % en peso de una o varias α -olefinas con 2 a 12 átomos de C,
 - b) 5 a 79,5 % en peso de uno o varios compuestos acrílicos, seleccionados a partir de
 - ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o bien sus sales,

- 5
- ésteres de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, con un alcohol-C₁- a C₁₂, que pueden portar una función hidroxilo o epóxido libre,
 - acrilonitrilo, o bien metacrilonitrilo,
 - acrilamidas, o bien metacrilamidas,
 - c) 0,5 a 50 % en peso de un epóxido con insaturación olefínica, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina u oxazinona,

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:

- 10
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,
 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:
- 15
- a) 30 a 80 % en peso de α -olefina(s),
 - b) 7 a 70 % en peso, y de modo especialmente preferente 10 a 60 % en peso de compuesto(s) acrílico(s),
 - c) 1 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 5 a 30 % en peso de epóxido con
- 20
- insaturación olefínica, anhídrido de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, oxazolina u oxazinona.

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.

25

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 están provistos

30

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 preferentes 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
3. 1 a 49 partes en peso de modificador de tenacidad al impacto funcionalizado o no funcionalizado,

35

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, 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.

40

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

45

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.

50

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-butilamida de ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida de ácido benceno sulfónico.

5 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, adyuvantes de elaboración, como ceras, estearato de cinc o estearato de calcio, antioxidantes, estabilizadores UV, así como aditivos que concenden propiedades antielectrostáticas al producto, como por ejemplo fibras de carbono, fibrillas de grafito, fibras de acero inoxidable, o bien hollín conductivo.

10 La mezcla de poliamidas según la invención se puede presentar como mezcla anhidra, a modo de ejemplo como mezcla de granulado o como mezcla de polvo. En una forma de realización de la misma, ésta es la mezcla de granulos, que se basan en el componente I, o bien el componente II; estos granulos pueden contener además los demás componentes. No obstante, la mezcla de poliamidas se puede presentar también como masa de moldeo, mezclándose los componentes individuales conjuntamente en la fusión, extrusionándose como barra y granulándose. Para la producción de piezas moldeadas se puede emplear también una mezcla anhidra, debiéndose efectuar la
15 elaboración bajo condiciones de cizallamiento.

20 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 0,005 a 10 % en peso, calculado en relación con la proporción de poliamida empleada. Esta relación se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,01 a 5,0 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,05 a 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.

25 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.

30 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.

35 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.

La concentración de compuesto con al menos dos unidades carbonato en la mezcla básica asciende preferentemente a 0,15 hasta 50 % en peso, de modo especialmente preferente 0,2 a 25 % en peso, y en especial preferentemente 0,3 a 15 % en peso. La producción de tal mezcla básica se efectúa de modo habitual, conocido por el especialista.

40 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.

45 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 con el policarbonato es causante del aumento de peso molecular.

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 agregados.

50 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 0,001 a 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.

5 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.

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

15 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.

20 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 ventajoso 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.

25 La mezcla de fusión obtenida mediante reacción de la mezcla de poliamidas 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:

- 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.
- 30 - La fusión se extrusiona para dar piezas moldeadas previas, que se conforman a continuación en un procedimiento de moldeo por soplado.
- La fusión se elabora en un proceso de moldeo por inyección para dar una pieza moldeada.

35 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.

40 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.

45 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 "Unbonded Flexible Pipes" 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, "Recommended Practice for Flexible Pipe", 5ª edición, mayo 2014, así como en API Specification 17J, "Specification for Unbonded Flexible Pipe", 4ª edición, mayo 2014. En este contexto, la expresión "unbonded" 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 fines 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.

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.

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, una plastificación ulterior 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.

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

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 ajustó; 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 ajustó; a continuación se descomprimió a presión atmosférica, y después se condujo nitrógeno 2 horas a 280°C sobre la fusión. La fusión clara se descargó como cordón a través de una bomba de fusión, 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

Según un procedimiento del estado de la técnica se produjo una PA12 regulada con ácido tricarboxílico y ácido dicarboxílico, 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

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 adyuvantes de elaboración, para obtener una masa moldeada, como se emplearía típicamente para la producción de revestimientos internos para tubos metálicos. La fusión se descargó como cordón y se granuló.

Ejemplo de producción 3: mezcla de poliamidas según la invención

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.

5 Ejemplo de producción 4: mezcla de granulado reactiva

Se mezclaron mecánicamente entre sí como granulado los siguientes componentes:

10 75 kg de componente A, producido mediante mezclado en fusión de 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, 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), 10,403 % en peso de BBSA, 1,524 % en peso de estabilizadores y 0,124 % en peso de estearato de calcio.

15 25 kg de componente B, producido mediante mezclado en fusión de 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, 4,685 % en peso de Exxelor® VA 1803, 1,726 % en peso de Brüggolen® M1251 (copolímero en bloques a base de policarbonato y PA6), 10,275 % en peso de BBSA, 0,994 % en peso de estabilizadores y 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 aumentó claramente la viscosidad de fusión, así como la viscosidad de disolución.

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

20 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 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.

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

Producción de los cuerpos de ensayo:

30 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:

- 35 - 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.

40 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 relativamente pronto 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 del 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.- Masa de moldeo que contiene en al menos 60 % 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
- 10 II) 2 a 40 partes en peso de un copolímero de injerto de poliamina-poliamida, que se produce a partir de los siguientes monómeros:
- a) 0,5 a 25 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total, de una poliamina con al menos 4 átomos de nitrógeno, así como
- b) 75 a 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), y produciéndose además la poliamida del componente I bajo empleo de 0,01 a 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, aproximándose o coincidiendo completamente los puntos de fusión de cristalita T_m de los componentes individuales en la masa de moldeo.

20 2.- Masa de moldeo según la reivindicación 1, caracterizada por que la poliamida del componente I se produce con ácido tricarboxílico y, en caso dado, adicionalmente ácido dicarboxílico como regulador de peso molecular.

3.- Masa de moldeo según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por que la poliamida del componente I se produce con una mezcla de triamina y ácido dicarboxílico como regulador del peso molecular.

25 4.- Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, en la poliamida del componente I, la concentración de grupos carboxilo terminales es más elevada que la concentración de grupos amino terminales.

5.- Masa de moldeo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 0,005 a 10 % en peso de un compuesto con al menos dos unidades carbonato, calculado en proporción con la fracción de poliamida empleada.

30 6.- Pieza moldeada que contiene una zona que está constituida por la masa de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 5 o está constituida completamente por la masa de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7.- Pieza moldeada según la reivindicación 6, caracterizada por que es multicapa, estando constituida al menos una capa por la masa de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 5.

- Valor límite
- ◆ Ejemplo comparativo 1
- ▲ Ejemplo 1
- Ejemplo comparativo 2
- Ejemplo 2

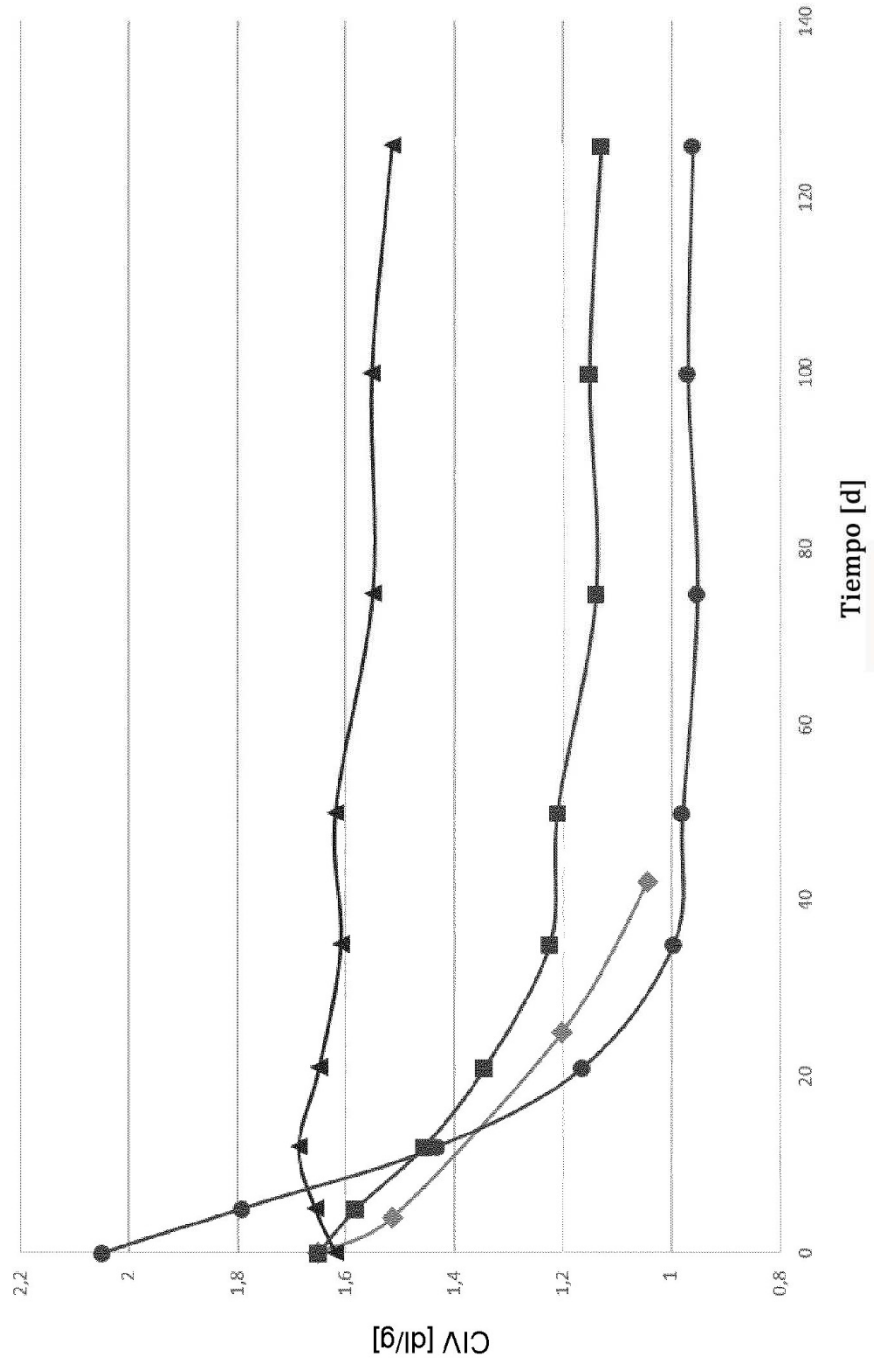


Fig. 1

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

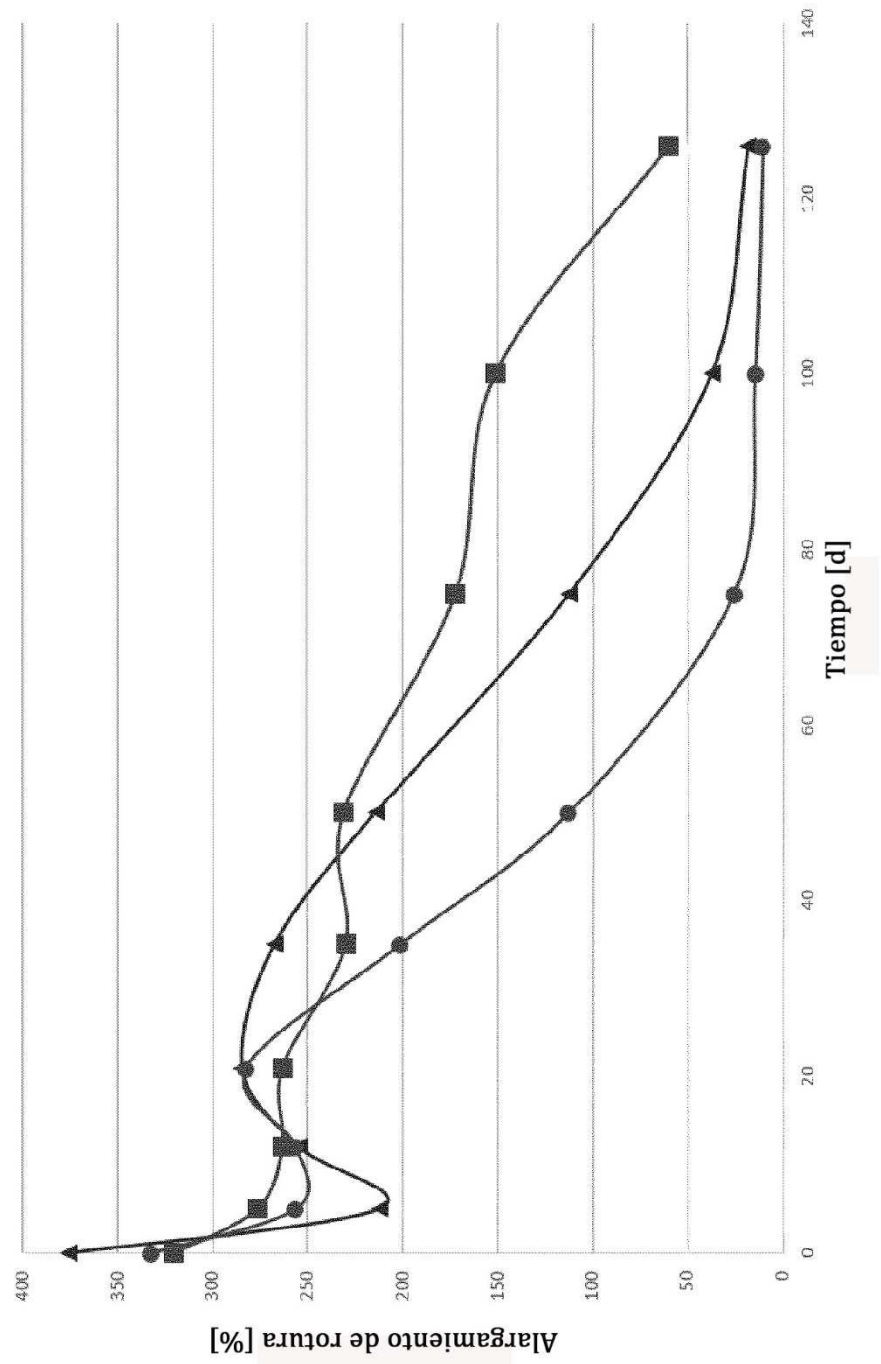


Fig. 2

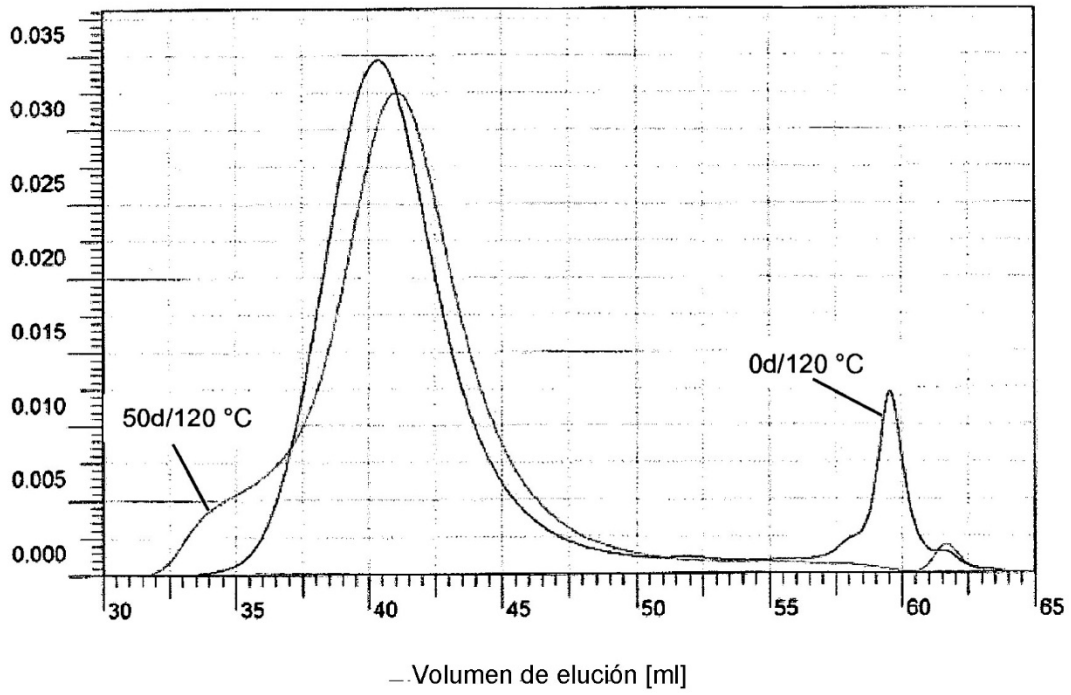


Fig. 3