



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 247 731**

51 Int. Cl.:
C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **98959965 .9**
96 Fecha de presentación : **11.12.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **1042394**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2000**

54 Título: **Composiciones antiestáticas a base de poliamida.**

30 Prioridad: **23.12.1997 FR 97 16406**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.03.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **05.08.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **05.08.2011**

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Bussi, Philippe;**
Pery, Frédérique y
Thomasset, Jacques

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 247 731 T5

DESCRIPCION

Composiciones antiestáticas a base de poliamida

5 **[0001]** La presente invención se refiere a composiciones a base de poliamida, utilizables particularmente para la fabricación de tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples en el ámbito del transporte y/o del almacenado de hidrocarburos.

10 **[0002]** En los vehículos automóviles, bajo el efecto de la bomba de inyección, la gasolina circula a gran velocidad por los tubos que conectan el motor con el depósito, obteniéndose estos tubos a partir de composiciones a base de principalmente de poliamida 11 o 12 (RILSAN). En algunos casos, la fricción gasolina/pared interna del tubo puede generar cargas electrostáticas, cuya acumulación puede dar lugar a una descarga eléctrica (chispa) capaz de inflamar la gasolina con consecuencias catastróficas (explosión). También, es necesario limitar la resistividad superficial de la superficie interna del tubo a un valor por lo general inferior a 10^6 ohms (Ω).

15 **[0003]** Por otro lado, estas composiciones a base de poliamida deben cumplir con los demás criterios del pliego de condiciones de la línea gasolina y particularmente la resistencia al choque en frío. Además, la composición de poliamida, hecha antiestática, debe ser extrusionable: se busca por consiguiente limitar todo lo posible la viscosidad en estado fundido. La misma debe también ser resistente químicamente a las gasolinas peroxidadas.

20 **[0004]** Resulta conocido reducir la resistividad superficial de resinas o materiales poliméricos incorporándolas materiales conductores y/o semi-conductores, tales como el negro de carbono, las fibras de acero, las fibras de carbono, las partículas (fibras, plaquitas, esferas, etc.) metalizadas con oro, plata o níquel, o cubiertas por una fina capa de polímero intrínsecamente conductor o semi-conductor.

25 **[0005]** Entre estos materiales, el negro de carbono es más particularmente empleado debido a su gran disponibilidad comercial y sus buenos rendimientos.

30 **[0006]** Cuando se aumenta el porcentaje de negro de carbono en una composición polimérica, la resistividad evoluciona en principio poco. Luego cuando se alcanza un porcentaje crítico de negro de carbono, llamado umbral de percolación, la resistividad cae muy bruscamente hasta llegar a un nivel relativamente estable (zona plana), donde un nuevo aumento del porcentaje de negro de carbono apenas modifica ya la resistividad.

35 **[0007]** El boletín técnico "Ketjenblack EC – BLACK 94/01" de la Sociedad AKZO NOBEL indica que un negro de carbono conductor y/o semi-conductor es tanto más eficaz – es decir que hace falta añadir poco al polímero para conferirle propiedades antiestáticas – cuando su estructura está desarrollada. La estructura de un negro de carbono traduce la forma cuyas partículas carbonadas de base, que constituyen el negro de carbono, están dispuestas en agregados, incluso en aglomerados. La estructura de un negro de carbono puede expresarse por su Superficie Específica (medida por el método de adsorción de nitrógeno – método BET – según la norma ASTM D 3037-89), así como por su Absorción DBP (di-butil-ftalato) (medida según la norma ASTM D 2414-90). Los negros de carbono comercializados por la Sociedad AKZO NOBEL están muy estructurados y se caracterizan por una superficie BET y una absorción DBP elevadas. A menudo son calificados por negros de carbono extra conductores. Gracias a su estructura desarrollada, el umbral de percolación es alcanzado con un bajo porcentaje de adición.

45 **[0008]** Aparte de sus propiedades electroconductoras y/o semi-conductoras, el negro de carbono se comporta como una carga, tal como, por ejemplo, el talco, la creta, el caolín, y presenta por consiguiente numerosas otras propiedades físicas y químicas.

50 **[0009]** Así, el experto en la materia sabe que, cuando el porcentaje de cargas aumenta, la viscosidad de la mezcla polímero/carga aumenta, así como el módulo elástico de la composición. El aumento de viscosidad se observa por ejemplo mediante una medición del índice de fluidez (MFI – melt flow index). De igual modo, cuando el porcentaje de cargas aumenta, la tenacidad o resistencia al impacto del polímero cargado expresado por ejemplo por una medición de alargamiento a la ruptura o de resiliencia, disminuye. El aumento de la viscosidad y la disminución de la resistencia al choque son tanto más importantes cuando el porcentaje de cargas es elevado.

55 **[0010]** También el experto en la materia prefiere naturalmente minimizar el porcentaje de carga para conferir la propiedad deseada a la mezcla polímero/carga afectando lo menos posible a las demás propiedades, como la viscosidad o la resistencia al choque. Así, si se trata de obtener una baja resistividad superficial, el experto en la materia utilizará más bien negros de carbono extra conductores.

60 **[0011]** La Sociedad solicitante ha observado así que, para la poliamida 12, de viscosidad inherente 1,65 (medida a 20°C para una muestra de 0,5 g en 100 g de meta-cresol), plastificada por un 11,4% en masa de n-butil benceno sulfonamida (BBSA), y conteniendo al menos un 6% en masa de negro de carbono Ketjenblack EC 600 JD de la Sociedad AKZO NOBEL (caracterizado por una absorción DBP superior a 400 ml/g y por una superficie BET superior a 1000 m²/g), la resistividad superficial en tubo es inferior a 10^6 ohms. La misma ha observado además,

para esta misma poliamida, que la zona plana (10^2 - 10^3 ohms) es alcanzada a partir de un 10% en masa de negro de carbono Ketjenblack EC 600 JD.

[0012] Sucede sin embargo que este negro de carbono, que se puede calificar de “estructurado” o “más estructurado”, se dispersa mal en la poliamida en estado fundido, lo cual conduce a la presencia de aglomerados. Estos aglomerados tienen un efecto negativo sobre la resiliencia.

[0013] La Sociedad solicitante ha descubierto ahora de forma sorprendente que contrariamente a las enseñanzas del estado anterior de la técnica, respecto, por una parte, a la elección del tipo de negro de carbono, y, por otra parte, a su cantidad utilizada, a saber utilizando un negro de carbono conductor y/o semi-conductor “menos estructurado” que el negro de carbono extra-conductor indicado anteriormente y utilizando además un negro de carbono de este tipo en mayor cantidad que el negro de carbono extra-conductor precedente, se llegaban a composiciones de poliamida que presentan una mejor resiliencia así como por otro lado mejores propiedades reológicas (con niveles de resistividad equivalentes).

[0014] El hecho de utilizar un negro de carbono menos estructurado obliga a aumentar el contenido con miras a obtener el mismo nivel de antiestatismo – se tiende generalmente a una resistividad superficial inferior a 10^6 ohms. Y no obstante de este porcentaje de adición de negro de carbono más elevado, se obtienen mejores propiedades reológicas (una viscosidad más baja en estado fundido, lo que se evidencia por un índice de fluidez (MFI) más elevado) y de resiliencia (resistencia al impacto). Esto es tanto más sorprendente que en general – y como se ha subrayado anteriormente - cuanto mas se aumenta el porcentaje de cargas, y más se degradan justamente estas propiedades.

[0015] Así, la presente invención, que reside en la elección de este negro de carbono “menos estructurado”, no consigue un mejor compromiso antiestatismo/otras propiedades, sino que conduce a una composición antiestática a base de poliamida que presenta intrínsecamente mejores propiedades reológicas y de resiliencia.

[0016] La presente invención tiene por consiguiente primeramente por objeto la utilización como composición antiestática de una composición que comprende al menos una poliamida y una cantidad suficiente de negro de carbono para hacerla antiestática, caracterizada por el hecho de que el negro de carbono es al menos un negro de carbono seleccionado entre aquellos que tienen una superficie específica BET, medida según la norma ASTM D 3037-89, de 5 a 200 m^2/g , en particular de 20 a 100 m^2/g , y una absorción DBP, medida según la norma ASTM D 2414-90, de 125 a 250 ml/100 g. (La medición de la absorción DBP es la de un volumen de poro expresado en ml de di-butil-ftalato por 100 g de negro de carbono).

[0017] Los negros de carbono según la invención pueden calificarse de conductores o semi-conductores contrariamente a los negros de carbono extra-conductores utilizados conforme a la técnica anterior, los cuales presentan de forma general una superficie BET superior a 500 m^2/g y una absorción DBP superior a 300 ml/100 g.

[0018] Por otro lado, las composiciones antiestáticas a base de poliamida de la invención contienen de preferencia del 16 al 30% en masa de estos negro(s) de carbono conductor(es) o semi-conductor(es) “menos estructurados”, y más particularmente de un 17,5 a un 23% en masa, con relación a la composición total.

[0019] Las composiciones antiestáticas a base de poliamida de la técnica anterior, que utilizan negros de carbono extra-conductores “más estructurados”, contienen en cuanto a las mismas generalmente de un 4 a un 14% en masa, y más particularmente de un 6 a un 10% en masa, para obtener el mismo nivel de antiestatismo.

[0020] A pesar del porcentaje de negro de carbono más elevado, las composiciones antiestáticas según la invención presentan una mejor fluidez y una mejor resistencia al impacto, como se ilustrará por los Ejemplos dados a continuación.

[0021] Por poliamida en el sentido de la presente invención, se entienden las poliamidas o PA que contienen unidades alifáticas y/o cicloalifáticas y/o aromáticas.

[0022] Se pueden citar las poliamidas obtenidas por policondensación de una o varias lactamas, de α,ω -aminoácidos o por una policondensación sustancialmente estequiométrica de una o varias diamina(s) alifática(s) y de uno o varios diácido(s) carboxílico(s) alifático(s). Se puede utilizar un exceso de diamina con el fin de obtener un exceso de grupos terminales amina con relación a los grupos terminales carboxilo en la poliamida.

[0023] Las lactamas contienen al menos 6 átomos de carbono, de preferencia al menos 10. Las lactamas preferidas son la decalactama, la undecalactama, la dodecalactama.

[0024] Los α,ω -aminoácidos preferidos son los ácidos 10-aminodecanóico, 11-aminoundecanóico, 12-aminododecanóico.

[0025] Las diaminas alifáticas son α,ω -diaminas que contienen entre los grupos amino terminales al menos 6 átomos de carbono, de preferencia de 6 a 10. La cadena carbonada puede ser lineal (polimetilendiamina) o ramificada o cicloalifática. Las diaminas preferidas son la hexametilendiamina (HMDA), la dodecametilendiamina, la decametilendiamina.

[0026] Los diácidos carboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Los diácidos carboxílicos alifáticos son α,ω -diácidos carboxílicos que presentan al menos 4 átomos de carbono (no comprendidos los átomos de carbono de los grupos carboxílicos), de preferencia al menos 6, en la cadena carbonada lineal o ramificada. Los diácidos son los ácidos azelaico, sebáico y 1,12-dodecanóico.

[0027] A título de ilustración de tales PA, se pueden mencionar:

la polihexametilensebacamida (PA-6,10),
la polihexametilendodecanodiamida (PA-6,12),
la poli(undecanoamida) (PA-11),
la polilaurilactama (PA-12),
la polidodecametilendodecanodiamida (PA-12,12),
la policapronamida (PA-6),
la polihexametilenadipamida (PA-6,6).

[0028] Los PA tienen una masa molecular media en número en general superior o igual a 5000. Su viscosidad inherente (medida a 20°C para una muestra de 0,5 g en 100 g de meta-cresol) es en general superior a 0,7.

[0029] Por PA en el sentido de la presente invención, se entienden igualmente las mezclas de polímeros que contienen al menos un 50% en peso de las poliamidas descritas anteriormente donde la fase matricial está constituida por poliamida.

[0030] A título de ejemplo de mezclas, se pueden citar las mezclas de poliamidas alifáticas y de poliamidas semi-aromáticas y/o amorfas, tales como las descritas en EP 550308, así como las mezclas PA-poliolefina y particularmente las descritas en EP 342066.

[0031] Por PA según la invención, se entienden igualmente los elastómeros termoplásticos (TPE) a base de poliamida que son copolímeros en bloque, denominados también polieteramidas o polieterbloccamidas, cuyas secuencias rígidas están constituidas por poliamida y las secuencias flexibles cristalizables de poliéter.

[0032] Las composiciones según la invención pueden incluir además al menos un aditivo seleccionado entre:

- los plastificantes;
- los aditivos de impacto;
- el ácido fosfórico, fosforoso o hidrofosforoso o sus ésteres o sales de sodio o de potasio o las combinaciones de estos productos;
- los colorantes;
- los pigmentos, distintos del negro de carbono;
- los azuladores;
- los anti-oxidantes;
- los estabilizantes UV;
- los limitadores de cadena; y
- las cargas reforzantes.

[0033] Los plastificantes, cuya cantidad puede llegar hasta un 30% en masa con relación a la composición total, pueden ser cualquier plastificante conocido en el ámbito de las poliamidas, y son particularmente seleccionados entre los derivados de benceno sulfonamida, tales como el n-butil benceno sulfonamida (BBSA) ("Ucemid A"), el etil tolueno sulfonamida ("Santicizer 8") o la N-ciclohexiltoluensulfonamida ("Santicizer 1H"); los ésteres de ácidos hidroxi-benzóicos, tales como el parahidroxibenzoato de 2-etil hexilo (EHPB) y el parahidroxibenzoato de 2-decil hexilo (DHPB); las lactamas, tales como la caprolactama y la N-metil-pirrolidona; los ésteres o éteres del tetrahidrofurfuril alcohol, como el oligoetilenoxitetrahidrofurfurilalcohol; y los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroxi-malónico, tales como el oligoetilenoxi malonato. Un plastificante particularmente preferido es el n-butil benceno sulfonamida (BBSA).

[0034] Los aditivos de impacto cuya cantidad puede llegar hasta un 40% en masa con relación a la composición total son, por ejemplo:

1) las poliolefinas que se pueden definir como polímeros que comprenden unidades olefina, como, por ejemplo, unidades etileno, propileno, 1-buteno o cualquier otra alfa olefina; a título de ejemplos, se pueden citar:

- los polietilenos, tales como los LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE;

- el polipropileno;
- los copolímeros etileno/propileno;
- los PE, en particular los VLDPE, obtenidos con un metaloceno como catalizador;
- los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos insaturados.

Se pueden citar en particular el LLDPE, el VLDPE, el polipropileno, los copolímeros etileno/acetato de vinilo y los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo; la densidad de la poliolefina puede estar ventajosamente comprendida entre 0,86 y 0,965, y su MFI puede estar comprendido entre 0,3 y 40,

2) los copolímeros secuenciados, tales como los copolímeros etileno-propileno cauchutosos (EPR), los copolímeros estireno-b-butadieno-b-estireno (SBS), los copolímeros estireno-b-isopreno-b-estireno (SIS), los copolímeros etileno-b-propileno-b-dieno (EPDM), los copolímeros etileno-b-propileno-b-butadieno o isopreno, los copolímeros estireno-b-etileno-buteno-b-estireno (SEBS), tales como el copolímero comercializado bajo la denominación "KRATON" por la Sociedad Shell,

3) las poliolefinas funcionalizadas, que se pueden definir como polímeros que comprenden unidades alfa-olefina y unidades epóxido o ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

A título de ejemplos, se pueden citar las poliolefinas 1) y los polímeros secuenciados 2) injertados por epóxidos insaturados, tales como el (met)acrilato de glicidilo, y/o mediante ácidos carboxílicos, tales como el ácido (met)acrílico, y/o mediante anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, tales como el anhídrido maléico.

Se pueden también citar:

- los compolímeros del etileno, de un epóxido insaturado y eventualmente de un éster o una sal de ácido carboxílico insaturado o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Estos son, por ejemplo, los copolímeros etileno/acetato de vinilo/(met)acrilato de glicidilo o los copolímeros etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo; a título de ejemplos de estos últimos, se pueden mencionar los comercializados bajo la denominación "LOTADER" por la Sociedad ELF ATOCHEM;
- los copolímeros de etileno, de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y/o de un ácido carboxílico insaturado que puede ser parcialmente neutralizado por un metal (Zn) o un alcalino (Li) y eventualmente por un éster de ácido carboxílico insaturado o por un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Estos son, por ejemplo, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maléico o los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo o de arilo/anhídrido maléico o también los copolímeros de etileno/(met)acrilato de Zn o Li/anhídrido maléico;
- el polietileno, el polipropileno, los copolímeros etileno propileno injertados o copolimerizados con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y luego condensados con una poliamida (o un oligómero de poliamida) monoaminado. Estos productos se describen en la patente europea EP 342066.

Ventajosamente, la poliolefina funcionalizada es elegida entre los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maléico, los copolímeros de etileno/propileno mayoritarios en propileno injertados mediante anhídrido maléico y luego condensados con poliamida 6 monoaminada u oligómeros monoaminados de la caprolactama. Se citan igualmente muy particularmente los co- o terpolímeros de etileno – (met)acrilato de alquilo o de arilo – anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, que comprenden de un 77% a un 99,2% en moles de al menos una unidad derivada de etileno, de 0 a 20% en moles de al menos una unidad derivada de (met)acrilato(s) de alquilo o de arilo y de 0,8 a 3% en moles de al menos una unidad derivada de anhídrido(s) de ácido dicarboxílico insaturado, y con un índice de fluidez comprendido entre 0,1 y 400 g/10 min. medido según la norma NFT 51-016 (190°C/carga de 2,16 kg); los grupos alquilo del acrilato o metacrilato de alquilo que entran en estos terpolímeros que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y comprender hasta 10 átomos de carbono; a título de ejemplos de (met)acrilato de alquilo que entran en la composición de estos terpolímeros, se pueden citar el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etil hexilo, el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de etilo, y muy particularmente el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo y el acrilato de metilo; a título de ejemplos de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados que entran en la definición de estos co- o terpolímeros, se pueden citar el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, el anhídrido 2-metil maléico, el anhídrido 2,3-dimetil maléico, el anhídrido biciclo[2.2.2]-oct-5-eno 2,3-dicarboxílico, de preferencia el anhídrido maléico; a título de ejemplos preferidos de estos terpolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, se pueden citar los comercializados bajo la denominación "LOTADER" por la Sociedad ELF ATOCHEM,

4) los ionómeros, copolímeros de etileno/ácido (met)acrílico, tales como el comercializado bajo la denominación "SURLYN" por la Sociedad DuPONT.

[0035] A título de ejemplos de pigmentos, se pueden citar el dióxido de titanio, el óxido de cobalto, el óxido de hierro, el titanato de níquel, los pigmentos orgánicos como los derivados de ftalocianinas y de antraquinona.

[0036] Como ejemplos de azuladores, se pueden citar los derivados de tiofeno.

[0037] Los antioxidantes son, por ejemplo, el yoduro de cobre combinado con el yoduro de potasio, los derivados de los fenoles dimensionados y aminas dimensionadas.

[0038] Como estabilizadores UV, se pueden mencionar los derivados de resorcina, los benzotriazoles o los salicilatos.

[0039] Como limitadores de cadena, se pueden utilizar ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos o monoaminas o diaminas alifáticas.

[0040] Ejemplos de cargas reforzantes son la wollastonita, las bolas de vidrio, el caolín, el talco, la mica, la mezcla de cuarzo mica y clorita conocida bajo el nombre de "plastorite", el carbonato de calcio y/o de magnesio, las fibras de vidrio, las fibras de nitrato de boro, las fibras de carbono.

[0041] Las composiciones según la invención pueden ser obtenidas de forma conocida por cualquier técnica de mezclado de los constituyentes en estado fundido tal como, por ejemplo, la extrusión o expansión múltiple en extrusora mono- o de doble tornillo, en co-amasador o por cualquier técnica continua o discontinua, como por ejemplo con la ayuda de un mezclador interno.

[0042] En particular, en una extrusora de tipo co-amasador, se puede introducir el o los negros de carbono en la zona fundida, los granulados del o de las poliamidas, llegado el caso modificados mediante al menos un aditivo tal como se ha definido anteriormente, introduciéndose en parte en la tolva de alimentación, en parte con el o los negros de carbono.

[0043] La presente invención se refiere igualmente a los tubos, conductos, y canalizaciones que comprenden las indicadas composiciones de poliamida antiestáticas. Estos artículos pueden ser de una sola capa o de varias capas. En el caso de artículos multicapa, la capa más expuesta a la acumulación de las cargas electrostáticas estará constituida a base de una composición según la invención. La invención permite en particular disponer de tubo mono- o multicapa antiestáticas y resistentes al impacto, para el transporte y/o el almacenado de hidrocarburos y particularmente de gasolina. Entre todos los métodos convencionales de transformación utilizados en la industria de los termoplásticos que son adecuados para la realización de artículos, se citarán muy particularmente las técnicas de extrusión y de coextrusión.

[0044] Los Ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar no obstante por ello el alcance.

EJEMPLOS 1 a 3

[0045] Se prepararon como sigue composiciones de poliamida respectivamente no antiestática (composición de referencia), antiestática (composición comparativa) y antiestática (composición de la invención) con las formulaciones facilitadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3
Formulación de la composición de poliamida...	no antiestática (de referencia)	antiestática (comparativa)	antiestática (de la invención)
PA 12 con una viscosidad inherente de 1,65	84	76	62
n-butil benceno sulfonamida	4	4	4
Elastómero termoplástico a base de poliamida de tipo polieterblocamida de dureza Shore D igual a 42 y con punto de fusión de 147°C	12	12	12
Negro de carbono extra conductor comercializado por la Sociedad AKZO NOBEL bajo la denominación "Ketjenblack EC 600 JD", caracterizado por una absorción DPB superior a 400 ml/g y por una superficie BET superior a 1000 m ² /g	-	8	-
Negro de carbono comercializado por la Sociedad M.M.M. bajo la denominación "Ensaco 250 Granular", caracterizado por una absorción DBP de aproximadamente 190 ml/g y por una superficie BET de aproximadamente 65 m ² /g	-	-	22

[0046] Para preparar la composición del Ejemplo 1, se introdujeron los granulados de poliamida plastificada modificada por el polieterblocamida, en la tolva de alimentación de una extrusora de tipo coamasador. Las temperaturas de las materias de extrusión son típicamente del orden de los 240 a 270°C. El caudal fue de 15 a 20 kg/h.

[0047] Para preparar las composiciones de los Ejemplos 2 y 3, el negro de carbono se introdujo en zona fundida con la ayuda de una tolva cebadora sobre una extrusora de tipo co-amasador BUSS, introduciéndose los granulados de poliamida plastificada, modificada mediante el polieterblocamida, en parte en la tolva de alimentación, y en parte con el negro de carbono. Las temperaturas de la materia de extrusión son típicamente del orden de los 240 a 270°C. El caudal es de 15 a 20 kg/h.

EJEMPLO 4

MEDICION DEL INDICE DE FLUIDEZ (NORMA ISO 1133:91)

[0048] El índice de fluidez (MFI) de cada una de las composiciones de los Ejemplos 1 a 3 se midió (en g/10 min) a 235°C bajo 10 kg (Norma ISO 1133 : 91). Las muestras sometidas a ensayo contienen menos de un 0,1% de humedad.

MEDICION DE LA RESISTIVIDAD SUPERFICIAL (Ensayo indicado en el párrafo 7.9 "Electrical resistance" de la norma SAE XJ 2260).

[0049] Las composiciones de los Ejemplos 1 a 3 se extrusaron en forma de tubos monocapa con un diámetro interno de 6 mm y un diámetro externo de 8 mm, en una extrusora monotornillo equipada con un tornillo de diámetro 45 mm, adaptada para la extrusión de poliamidas a temperaturas de 210 a 250°C.

[0050] Electrodo cilíndricos de cobre se introdujeron en los extremos de un tubo de 100 mm de longitud. Se aplicó una tensión adaptada a estos electrodos y se midió la corriente. La resistencia así medida (medición bruta) se multiplicó seguidamente por la circunferencia interna del tubo, y luego se dividió por la distancia entre electrodos; se obtuvo la resistividad superficial que se expresa en ohm (Ω).

ENSAYO DE IMPACTO MULTIAXIAL (NORMA ISO 6603-2 : 89)

[0051] Las composiciones de los Ejemplos 1 a 3 se inyectaron sobre prensa en forma de placas a temperaturas de 250 a 270°C. Estas placas tienen las dimensiones siguientes: 100 x 100 x 2 mm y permiten realizar los ensayos de choque multiaxial a una velocidad de 4,3 m/s. En este ensayo, se midió la energía total absorbida (en Julios) por la composición en curso de impacto. Se anotó igualmente el tipo de caras de ruptura: frágil o dúctil. Estos ensayos se realizaron a -30°C. Las placas se acondicionaron 15 días al 50% de humedad relativa antes de ser sometidas a los ensayos.

ENSAYO DE IMPACTO EN TUBO (ensayo indicado en el párrafo 7-6 "Cold Temperature Impact" de la norma SAE XJ 2260).

[0052] Las composiciones de los Ejemplos 1 a 3 se extrusaron en forma de tubos como se ha indicado para la medición de la resistividad superficial.

[0053] Una masa de 0,912 kg golpeó un tubo perpendicularmente a una altura de 305 mm. Un tubo pasa el ensayo si mantiene después del impacto una resistencia a la fragmentación (presión de fragmentación) superior al 70% de la presión de fragmentación de un tubo no impactado. En caso contrario, se considera que el tubo se rompe. Los tubos se sometieron a ensayo a -40°C. Los tubos se acondicionaron 15 días al 50% de humedad relativa antes de ser sometidos al ensayo.

[0054] Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición de poliamida del Ejemplo	Índice de fluidez (g/10 min.)	Resistividad superficial (Ω)	Impacto multiaxial	Impacto en tubo
			Energía total absorbida (J)	Número de roturas/10
1 (de referencia)	>12	$>10^{13}$	≥ 60 , Dúctil	0C/10
2 (comparativo)	2-4	10^2 - 10^4	≤ 10 , Frágil	≥ 5 C/10
3 (de la invención)	6-8	10^2 - 10^4	≥ 50 , Dúctil	≤ 1 C/10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples, estando la capa más expuesta a la acumulación de las cargas electrostáticas constituida a base de una composición de poliamida antiestática, que comprenden al menos una poliamida y una cantidad suficiente de negro de carbono para hacerla estática, **caracterizadas por el hecho de que** el negro de carbono es al menos un negro de carbono seleccionado entre aquellos que tienen una superficie específica BET, medida según la norma ASTM D3037-89, de 5 a 200 m²/g, y una absorción DBP, medida según la norma ASTM D 2414-90, de 50 a 300 ml/100 g.
- 10 2. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según la reivindicación 1, **caracterizadas por el hecho de que** la superficie BET del o de los negros de carbono es de 20 a 100 m²/g.
- 15 3. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizadas por el hecho de que** la absorción DBP del o de los negros de carbono es de 125 a 250 ml/100 g.
- 20 4. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por el hecho de que** el o los negros de carbono se encuentran presentes a razón de 16 a 30% en la masa con relación a la composición total.
- 25 5. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según la reivindicación 4, **caracterizadas por el hecho de que** el o los negros de carbono están presentes a razón de un 17,5 a 23% en masa con relación a la composición total.
- 30 6. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por el hecho de que** la composición de poliamida incluye además al menos un aditivo seleccionado entre:
 - los plastificantes;
 - los aditivos de impacto;
 - el ácido fosfórico, fosforoso o hidrofosforoso o sus ésteres o sales de sodio o de potasio o las combinaciones de estos productos;
 - los colorantes;
 - los pigmentos distintos del negro de carbono;
 - los azuladores;
 - 35 - los anti-oxidantes;
 - los estabilizadores W;
 - los limitadores de cadena; y
 - las cargas reforzantes.
- 40 7. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según la reivindicación 6, **caracterizadas por el hecho de que** los plastificantes son seleccionados entre los derivados de benceno sulfonamida, los ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, las lactamas, los ésteres o éteres del tetrahydrofurfuril alcohol y los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico.
- 45 8. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según la reivindicación 7, **caracterizadas por el hecho de que** el plastificante es el n-butil-benceno sulfonamida (BBSA).
- 50 9. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizadas por el hecho de que** la cantidad de plastificante(s) llega hasta el 30% en masa con relación a la composición total.
- 55 10. Tubos y/o canalizaciones de una sola capa o de capas múltiples según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores formadas por coextrusión.
- 60 11. Utilización como composición antiestática de una poliamida que comprende una cantidad suficiente de negro de carbono para hacerla antiestática, en la cual el negro de carbono es al menos un negro de carbono seleccionado entre los que tienen una superficie específica BET, medida según la norma ASTM D3037-89, de 5 a 200 m²/g, y una absorción DBP, medida según la norma ASTM D 2414-90, de 125 a 250 ml/100 g.
- 65 12. Utilización según la reivindicación 11, en la cual la superficie BET del o de los negros de carbono es de 20 a 100 m²/g.
13. Utilización según una de las reivindicaciones 11 a 12, en la cual el o los negros de carbono están presentes a razón de un 16 a un 30% en masa con relación a la composición total.

14. Utilización según la reivindicación 13, en la cual el o los negros de carbono están presentes a razón de un 17,5 a 23% en masa con relación a la composición total.

5 15. Utilización según una de las reivindicaciones 11 a 14, en la cual la composición incluye además al menos un aditivo seleccionado entre:

- los plastificantes;
- los aditivos de impacto;
- el ácido fosfórico, fosforoso o hidrofosforoso o sus ésteres o sales de sodio o de potasio o las
- 10 combinaciones de estos productos;
- los colorantes;
- los pigmentos distintos del negro de carbono;
- los azuladores;
- los anti-oxidantes;
- 15 - los estabilizadores W;
- los limitadores de cadena; y
- las cargas reforzantes.

20 16. Utilización según la reivindicación 15, en la cual los plastificantes son seleccionados entre los derivados de benceno sulfonamida, los ésteres de ácidos hidroxibenzóicos, las lactamas, los ésteres o éteres del tetrahydrofurfuril alcohol y los ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico,

17. Utilización según la reivindicación 16, en la cual el plastificante es el n-butil-benceno sulfonamida (BBSA).

25 18. Utilización según una de las reivindicaciones 15 y 16, **caracterizada por el hecho de que** la cantidad de plastificante(s) llega hasta el 30% en masa con relación a la composición total.