

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 239**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**C08K 5/20** (2006.01)  
**B29C 45/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05775238 .8**  
96 Fecha de presentación: **08.06.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1765590**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Estructura multicapa a base de poliamida para recubrir sustratos**

30 Prioridad:  
**22.06.2004 FR 0406756**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.04.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:  
**MONTANARI, Thibault;  
LACROIX, Christophe;  
SILAGY, David;  
MAUFFREY, Jocelyn;  
BAUMERT, Martin y  
KERVENNAL, Roparz**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 378 239 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**

Estructura multicapa a base de poliamida para recubrir sustratos

Ámbito de la invención

5 La presente invención se refiere a una estructura multicapas a base de poliamida para recubrir sustratos. Esta estructura de multicapas estética y resistente, previamente o no puesta en forma por termomoldeo, destinada a ser asociada/solidarizada a un sustrato (típicamente rígido) durante una operación de sobremoldeo o de laminación o cualquier otra operación. Comprende una capa (o cara) superior y una capa (o cara) inferior, es la capa inferior que está dispuesta contra el sustrato. La estructura se denomina también película u hoja cuando su espesor es a lo sumo del orden de 0,5 a 1 mm. La estructura está dispuesta en un molde de inyección, estando la capa superior dispuesta del lado de la pared del molde luego se inyecta el sustrato en el estado fundido del lado de la capa inferior. La estructura se puede termomoldear antes de estar dispuesta en el molde. Después del enfriamiento y apertura del molde se recupera el sustrato cubierto de la estructura.

El problema técnico

Esta estructura multicapas debe poseer todas las ventajas siguientes:

15 Tener una cara superior que presenta un bonito aspecto de superficie, por ejemplo, muy brillante o al contrario mate, es decir, tener una cara superior apta para tomar bien el grano o bien a mejorar los estados de superficie, es decir, apta para convertirse en liso y brillante (al contacto con una pared metálica pulida de molde suficientemente caliente) o para convertirse en mate y granulada (al contacto con una pared metálica mate o granulada de molde suficientemente caliente), o para tomar un aspecto cepillado. Típicamente y preferentemente, el aspecto de superficie se da durante la fabricación del objeto, preferentemente durante la última etapa en temperatura ( $T^{\circ} > T_g$ ), por ejemplo durante el sobremoldeo de la hoja.

20 Tener una cara superior que presenta una belleza debida al color (por lo tanto, bien transparente para que el color subyacente presente un efecto de profundidad y como un barniz).

25 Tener una cara superior resistente a la agresión mecánica: choque, abrasión (arena, cepillo de lavado), golpe, corte; (eventualmente incluso reparable/rebrillantable por medio de un flameado de superficie). Esta resistencia se entiende desde el punto de vista una baja pérdida de materia como desde el punto de vista estético, es decir, que la agresión mecánica es poco visible, por ejemplo no hay deshilachado.

30 Tener una cara superior resistente a la agresión química y al agrietamiento por tensión (stress cracking). La resistencia a la agresión química quiere decir por ejemplo una resistencia a los productos y disolventes de limpieza, a los aceites tales como por ejemplo los aceites de los motores de automóviles, a líquido de limpiaparabrisas de los automóviles, y a los líquidos de batería.

Tener una cara superior resistente (poco amarilleo, conservación de la resistencia mecánica) a la agresión de la radiación solar UV.

35 Tener una cara superior que puede ser reparada posteriormente, más concretamente abrigantada por una simple operación de calentamiento superficial, por ejemplo con la ayuda de un flameado, esta ventaja se prefiere pero no es obligatoria.

Tener una resistencia termomecánica propicia al termomoldeo, en particular, siendo fácilmente deformable en caliente estando muy por debajo de su punto de fusión.

Tener una cara superior que no se deforma de manera insalvable bajo el efecto de un ambiente caliente.

40 Tener una cara superior que no se deforma de manera insalvable bajo el efecto de la humedad, y cuyas propiedades físicas y químicas varían moderadamente en función de la humedad.

45 Tener una cara inferior apta para adherir a un sustrato, estando este último típicamente introducido por una etapa de sobremoldeo, siendo este sustrato de PP, de PA 6 de PA 6.6 o un polímero estirénico tal como el ABS, los cuales se refuerzan típicamente por fibras de vidrio o cargas minerales. Este sustrato es necesario para obtener una pieza terminada suficientemente rígida (a la de la carrocería, funda del motor, parte de tabla de mandos). Otras técnicas de asociación se pueden también tener en consideración; por ejemplo técnicas de asociación de la hoja con estos sustratos, se puede citar la laminación.

Tener una hoja cuyo conjunto de capas se adhieren bien y duraderamente entre sí.

50 Ventajosamente pero no obligatoriamente la cara superior puede ser decorada por sublimación (o incluso por otro procedimiento).

Ventajosamente pero no obligatoriamente la cara inferior puede ser decorada por sublimación o por serigrafía (o incluso por otro procedimiento).

El estado de la técnica anterior

5 El estado de la técnica anterior describió piezas de aspecto cuya cara externa (denominada también cara superior) está constituida por un polímero amorfo tal como el policarbonato (PC), el PMMA, el MABS (copolímero del MMA, del acrilonitrilo, del butadieno y del estireno). Estas piezas tienen una mala resistencia química, una mala resistencia al agrietamiento por tensión (stress cracking) y una mala resistencia UV.

10 El estado de la técnica anterior describió piezas de aspecto cuya cara externa está constituida por una pintura y/o de un barniz. La resistencia al choque es mejor que en el estado de la técnica anterior pero hay un problema de disolvente vinculado al barniz.

El estado de la técnica anterior describió piezas de aspecto cuya cara externa está constituida por un polímero semi-cristalino de tipo PA 6, PA 6 -6 y sus aleaciones. El aspecto de superficie es inestético, hay demasiadas variaciones dimensionales debidas a la fuerte recuperación de agua de las poliamidas en C6. Además la resistencia al ZnCl<sub>2</sub> de este PA es limitada.

15 El estado de la técnica anterior describió piezas de aspecto cuya cara externa está constituida por un polímero semi-cristalino de tipo PVDF y sus aleaciones con el PMMA. Sin embargo estos productos no son adecuados para tomar bien el grano y para hacer bien los estados de superficie, cuanto más la resistencia al rayado es menos buena que la de una poliamida.

20 El estado de la técnica anterior describió piezas de aspecto cuya cara externa está constituida por un polímero semi-cristalino de tipo polipropileno, poliacetal (POM), PBT y sus aleaciones. El aspecto de superficie es inestético, la resistencia química es media.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una estructura de multicapas según la reivindicación 1, a base de poliamida y que incluye sucesivamente:

25 una capa superior de poliamidas transparentes,

una capa inferior capaz de adherir sobre el sustrato,

eventualmente una capa intermedia (denominada también capa central) de aglutinante dispuesta entre la capa superior y la capa inferior,

30 cada una de las capas presentan un comportamiento termomecánico (rigidez en función de la temperatura) suficientemente próximo para permitir a la estructura estar fácilmente puesta en forma bajo el efecto de la temperatura.

35 La capa superior es de poliamida(s) altamente carbonada(s) para limitar la recuperación de agua, las variaciones dimensionales y mejorar la resistencia química. Es transparente (aspecto). Se entiende por muy transparente una transparencia  $\geq 80\%$  de transmisión luminosa sobre un objeto de espesor de 2 mm a una longitud de onda de 560 nm (véase ISO ISO 13468). Se entiende por transparente una transparencia  $\geq 50\%$  de transmisión luminosa sobre un objeto de espesor de 2 mm a una longitud de onda de 560 nm (véase ISO 13468). Preferentemente es semi-cristalino lo que obtiene una buena resistencia química, una resistencia a la UV, y una resistencia a la abrasión. Es suficientemente dúctil y flexible sobre un amplio intervalo de temperaturas (choque, termoformabilidad, tomado de grano o de pulido), y sin embargo suficientemente rígida (resistencia al rayado), y sin embargo tiene un punto de fusión (o por defecto una temperatura de transición vítrea) suficientemente alto para fluir no de manera insalvable bajo el efecto de una elevada temperatura. Se prefiere muy especialmente un PA microcristalino transparente (por ejemplo las composiciones descritas en las patentes europeas n° 1227131 y 1227132) ya que presenta además la ventaja de la transparencia total, la ventaja de ofrecer un muy bonito estado de superficie y que reproduce claramente más exactamente el estado de superficie del molde. Si el molde se pule el estado de superficie final será muy pulido, liso y brillante. Si el moldeo es mate, el estado de superficie final será mate. Si el molde es granulado, el estado de superficie final será granulado. Si el molde se cepilla, el estado de superficie final será cepillado. Se tiene, por lo tanto, la ventaja de poder hacer especialmente bien estados de superficie tales como por ejemplo de metales y de madera.

50 La capa inferior es, bien sea de la misma naturaleza que el sustrato (por lo tanto, se adherirá en caliente o en fundido sobre este sustrato) o bien susceptible de adherir química o físicamente con este sustrato. El sustrato que puede ser por ejemplo, bien sea de PP, o de PA 6 o PA 6 6, o bien un polímero estirénico tal como el ABS.

La eventual capa intermedia de aglutinante facilita la adhesión de las capas superior e inferior. Esta capa intermedia siendo no indispensable si la capa inferior y/o superior se formula de tal modo que hay adhesión directa entre ellas.

5 Cada una de las capas presenta un comportamiento termomecánico (rigidez en función de la temperatura) suficientemente próximo como para permitir a la estructura estar fácilmente puesta en forma bajo el efecto de la temperatura (termomoldeo o formación durante el sobremoldeo), y para no deformarse de manera redhibitoria durante la vida posterior de la pieza. Este comportamiento se define por DMA (acrónimo de la expresión inglesa "dynamic mechanical analyze" o "análisis mecánico dinámico" o su módulo de flexión medido a las temperaturas consideradas (ISO 178). Las temperaturas de fusión o de transición vítrea de las distintas capas tienen una divergencia del orden de 25 a 50°C a lo sumo. Si una de las capas no responde suficientemente a estos criterios favorables, entonces se pondrá un espesor suficientemente bajo para que su comportamiento tenga una influencia suficientemente baja sobre el comportamiento del conjunto de la estructura de multicapas. Indicar que en caso de 10 diferencia de comportamiento termomecánico un poco muy pronunciado, se podrá jugar aumentando el espesor relativo de una de las capas para que el comportamiento termomecánico de ésta preceda en la estructura.

15 Las estructuras son realizadas preferentemente por extrusión por calandrado (espesor de 50 a 3000 µm), o por extrusión por colada (cast) (denominado también colada de películas (film-casting); espesor de 10 a 500 µm) o por extrusión por soplado de envoltura (espesor 10 µm a 300 µm). Estas estructuras a continuación son típicamente termoformadas (si son suficientemente gruesas y si las etapas aguas abajo lo requieren). Típicamente las estructuras se colocan a continuación en un molde de una prensa de inyección (estas estructuras hayan sido o no previamente termoformadas, este termomoldeo es preferible en el caso de estructuras bastante gruesas) y se sobremoldea entonces el sustrato sobre la estructura. El sobremoldeo es el procedimiento típico, pero otros procedimientos de montaje de la película y del sustrato se pueden considerar.

20 La invención se refiere también a los objetos constituidos de estos sustratos recubiertos de estas estructuras, estando la capa inferior dispuesta contra el sustrato.

Descripción detallada de la invención

25 Tratándose de la poliamida de la capa superior, según una primera forma se pueden citar las poliamidas que resultan de la condensación de al menos una diamina elegida entre las diaminas alifáticas, aromáticas, arilalifáticas y cicloalifáticas,

de al menos un diácido entre los diácidos alifáticos, aromáticos, arilalifáticos y cicloalifáticos,

siendo uno al menos de la diamina y del diácido aromático, arilalifático o cicloalifático.

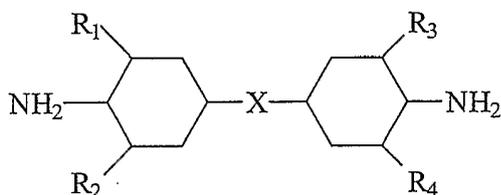
30 A título de ejemplo de esta primera forma (tipo 1) se pueden citar las poliamidas procedentes de la condensación de al menos un diácido aromático, de una diamina y eventualmente de una lactama (o de un alfa-omega-aminoácido). El diácido aromático se puede elegir entre el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Tales poliamidas se describen en las patentes europeas nº 313436, 553581, 550308 y 550315. Estas poliamidas son en general amorfas, pueden ser débilmente cristalinos si contienen una proporción importante de monómero alifático.

Se puede también citar a título de ejemplo de esta primera forma (tipo 2) las poliamidas amorfas transparentes que resultan de la condensación:

35 de al menos una diamina elegida entre las diaminas aromáticas, arilalifáticos y cicloalifáticos,

de un diácido alifático que tiene al menos 8 y ventajosamente al menos 9 átomos de carbono.

Se prefieren las diaminas cicloalifáticas que incluyen dos ciclos cicloalifáticos. Estas diaminas responden a la fórmula general (I):



40 en la cual

R1 a R4 representan grupos idénticos o diferentes elegidos entre un átomo de hidrógeno o grupos alquilados de 1 a 6 átomos de carbono y X representa bien sea un enlace simple, o bien un grupo bivalente constituido:

de una cadena alifática lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de carbono,

de un grupo cicloalifático de 6 a 12 átomos de carbono,

de una cadena alifática lineal o ramificada de 1 a 10 átomos de carbono, substituida por grupos cicloalifáticos del 6 a 8 átomos de carbono de un grupo de 8 - 12 átomos de carbono constituido de un dialquilo, lineal o ramificado, con un grupo ciclohexil o bencilo.

5 A título de ejemplo se puede citar la 4,4'-metileno-bis (ciclohexilamina) o p-bis-(aminociclohexil)-metano a menudo descrito bajo el nombre de PACM. Se puede también citar el 2,2'-dimetil-4,4' metileno-bis-(ciclo-hexil-amina) o Bis (3-metil-4-aminociclohexil)-metano a menudo descrito bajo el nombre de BMACM. A título de ejemplo de poliamida se puede citar la PACM. 12, y el BMACM.12 en lo que "12" designa el ácido dodecanodioico.

10 Estos productos se describen en las patentes europeas nº 725101, 619336 y 1369447. Otras poliamidas similares se describen en las patentes europeas nº 1341849, 1130059, 985709, 885930, 848034, 725100, 603813, francesas nº 2.606.416, 2.575.756, y de EE.UU. nº 6.277.911, 6.008.288, 5.886.087, 5.696.202, 5.684.120, 5.773.558, 5.700.900, 5.288.799, 5.177.177, 5.321.119, 4.847.356 y 4.731.421.

15 Tratándose de la poliamida de la capa superior, según una segunda forma, se pueden citar los PA semi-cristalinos. A título de ejemplo de poliamidas semi-cristalinas se pueden citar las poliamidas alifáticas. Las poliamidas alifáticas se pueden elegir entre la PA 11, la PA 12, las poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12 que tienen bien sea más de 90% de restos 11 o bien más de 90% de restos 12.

A título de ejemplo de poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 12 átomos de carbono se puede citar:

20 la PA 6-12 que resulta de la condensación de la hexametileno diamina y del ácido 1,12-dodecanodioico,

la PA 9-12 que resulta de la condensación de la diamina en C9 y del ácido 1,12-dodecanodioico,

la PA 10-10 que resulta de la condensación de la diamina en C10 y del ácido 1,10-decanodioico,

la PA 10-12 que resulta de la condensación de la diamina en C9 y del ácido 1,12-dodecanodioico.

25 En cuanto a las copoliamidas 11/12 que tienen bien sea más de 90% de restos 11 o bien más de 90% de restos 12, resultan de la condensación del ácido amino 1-undecanoico con la lauril-lactama (o la alfa omega amino ácido en C12).

La capa de poliamida puede comprender también copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres, pero es ventajoso que sea en proporción que no altere la transparencia de esta capa.

30 Estas poliamidas semi-cristalinas se ponen en forma entre su Tg (temperatura de transición vítrea) y su Tf (temperatura de fusión, a veces también designada por Tm). Esta puesta en forma consiste, por ejemplo, en termomoldeo y sobremoldeo. A título de ejemplo la Tg es del orden de 60°C y la temperatura de fusión es del orden de 190°C. Son rígidas a las temperaturas de utilización, es decir, por debajo de la Tg, esta temperatura es, por ejemplo, entre - 40°C y 60°C.

35 Según esta segunda forma se prefiere entre las poliamidas semi-cristalinas las que son microcristalinas es decir, constituidas de un edificio cristalino (esferulita) de un tamaño lo suficientemente pequeño como para no difractar la luz y permitir así una buena transparencia. Se les designa de aquí en adelante en el texto por la denominación abreviada "microcristalinos". Entre estas poliamidas microcristalinas se prefiere aquellas cuyas Tg (temperatura de transición vítrea) está comprendida entre 40°C y 90°C, y la Tf (temperatura de fusión) comprendida entre 150°C y 200°C, y la tasa de cristalinidad es superior al 10% (1º calentamiento de DSC según ISO 11357 a 40°C/min), y la entalpia de fusión > 25 J/g (1º calentamiento de DSC según ISO 11357 a 40°C/min).

40 Estas poliamidas microcristalinas son maleables, flexibles, trabajables y se ponen en forma, en caliente, entre Tg y Tf, por ejemplo, entre 60 y 190°C. Este intervalo de temperatura es al cual se efectúan el termomoldeo y el sobremoldeo. Las poliamidas cristalinas son muy rígidas a esta temperatura y se funden muchas poliamidas amorfas a estas temperaturas. Estas poliamidas microcristalinas bien rígidas, duras (resistencia a la abrasión) y duraderas a T° < Tg que son las temperaturas de uso/de servicio. Son del orden de - 40 °C a + 60°C.

45 Se prefiere muy especialmente este tipo de producto ya que presenta además la ventaja de la transparencia total, la ventaja de ofrecer un muy bonito estado de superficie y que reproduce claramente y más fidedignamente el estado de superficie del molde. Si el molde se pule el estado de superficie final se pulirá mucho, estará liso y brillante. Si el moldeo es mate, el estado de superficie final será mate. Si el moldeo es granulado, el estado de superficie final será granulado. Si el moldeo es cepillado, el estado de superficie final será cepillado. Se tiene, por lo tanto, la ventaja de poder especialmente bien conseguir estados de superficie de metales, de madera etc...

50 A título de ejemplo de poliamidas microcristalinas se puede citar la composición transparente que comprende en peso, siendo el total 100%:

- 5 a 40% de una poliamida amorfa (B) que resulta esencialmente de la condensación:

- Bien sea de al menos una diamina elegida entre las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alifáticas y de al menos un diácido elegido, entre los diácidos cicloalifáticos y los diácidos alifáticos, siendo uno al menos de estos restos diaminas o diácidos cicloalifático,
  - Bien sea de un ácido alfa omega amino carboxílico cicloalifático,
- 5
- o bien una combinación de estas dos posibilidades,
  - y eventualmente de al menos un monómero elegido entre los ácidos alfa omega amino carboxílicos o las eventuales lactamas correspondientes, los diácidos alifáticos y las diaminas alifáticas,
- 0 a 40% de una poliamida flexible (C) elegida entre los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéter y las copoliamidas,
- 10
- 0 al 20% de un compatibilizante (D) de (A) y (B),
  - 0 al 40% de un modificante flexible (M),
  - con la condición que (C) + (D) + (M) está comprendido entre 0 y 50%,
  - el complemento hasta 100% es de una poliamida (A) semi-cristalina.
- 15
- Se le designa de aquí en adelante en el texto, por simplificación, como "poliamida microcristalina de tipo 1". Se fabrica fácilmente ya que la temperatura a partir de la cual hay formación de un material transparente es suficientemente baja para ser muy próxima e incluso idéntica, e incluso inferior, a la temperatura usual de encapsulado (amasado en estado fundido en una extrusionadora o una mezcladora) de (A). Típicamente esta temperatura se sitúa aproximadamente a 270°C. Esta temperatura es tanto más baja cuanto que la cantidad de (D) es más elevada. La ventaja de esta temperatura es que se puede producir este material en las condiciones usuales de encapsulado, que no hay degradación, la composición no amarillea, no hay o hay pocos de puntos negros ni geles y la composición es más fácilmente reciclable (podrá sufrir más fácilmente un nuevo empleo). Esta composición es microcristalina.
- 20
- Se describe ahora con más detalle estas poliamidas microcristalinas de tipo 1.
- 25
- Tratándose de poliamida (A) semi-cristalina se puede citar (I) las poliamidas alifáticas que son los productos de condensación de un ácido alfa omega amino carboxílico alifático, de una lactama o los productos de condensación de una diamina alifática y de un diácido alifático y (II) las otras poliamidas con tal que sean semi-cristalinas. Entre estas otras poliamidas semi-cristalinas se prefiere las que tienen pequeñas estructuras cristalinas suficientes para ser próximas a la transparencia.
- 30
- A título de ejemplo de ácido alfa omega amino carboxílico alifático se pueden citar los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico. A título de ejemplo de lactama se pueden citar la caprolactama, la oenantolactama y la lauril-lactama. A título de ejemplo de diaminas alifáticas se pueden citar la hexametilendiamina, la dodecametilendiamina y la trimetilhexametileno diamina. A título de ejemplo de diácidos alifáticos se pueden citar los ácidos adípicos, acelaico, subéricos, sebáceos y dodecanedicarboxílico.
- 35
- Entre las poliamidas alifáticas, se pueden citar, a título de ejemplo y de manera no limitativa, las siguientes poliamidas: poliundecanamida (PA 11); polilauril-lactama (PA-12); polihexametileno acelamida (PA-6,9); polihexametileno sebacamida (PA-6,10); polihexametileno dodecanamida (PA-6,12); polidecametileno dodecanamida (PA-10,12); polidecametileno sebacanamida (PA-10,10) et la polidodecametileno dodecanamida (PA-12,12).
- 40
- Ventajosamente (A) procede de la condensación de una lactama que tiene al menos 9 átomos de carbono, de un ácido alfa omega amino carboxílico que tiene al menos 9 átomos de carbono o de una diamina y de un diácido tal que la diamina o el diácido tiene al menos 9 átomos de carbono. Ventajosamente (A) es la PA 11 y la PA 12 y preferentemente la PA 12. No se saldría del marco de la invención si (A) fuera una mezcla de poliamidas alifáticas.
- 45
- Tratándose de poliamida amorfa de resto cicloalifático (B) las diaminas cicloalifáticas pueden ser los isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM), y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP), y para-amino-di-ciclo-hexil-metano (PACM). Las otras diaminas generalmente utilizadas pueden ser la isoforonadiamina (IPDA) y el 2,6-bis-(aminometil)-norbornano (BAMN). Los diácidos alifáticos se citaron más arriba. A título de ejemplo se puede citar la PA-IPDA, 12 que resulta de la condensación de la isoforona diamina con el ácido dodecanodicarboxílico. La poliamida amorfa (B) puede contener al menos eventualmente un monómero o comonómero elegido entre:
- 50
- los ácidos alfas omega amino carboxílicos,
  - los diácidos alifáticos,

las diaminas alifáticas,

estos productos se describieron más arriba. A título de ejemplo de (B) se pueden citar la PA-IPDA, 10, la coPA-IPDA, 10/12, la PA-IPDA, 12. No se saldría de marco de la invención si (B) fuera una mezcla de varias poliamidas amorfas.

5 Tratándose de poliamida flexible (C) y en primer lugar los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres resultan de la copolicondensación de secuencias poliamidas de extremos reactivos con secuencias reactivas poliéteres de extremos reactivos, tales como, entre otro:

1) Secuencias poliamidas de finales de cadena diaminas con secuencias polioxialquilenos de finales de cadenas dicarboxílicas.

10 2) Secuencias poliamidas de finales de cadenas dicarboxílicas con secuencias polioxialquilenos de finales de cadenas diaminas obtenidas por cianoetilación e hidrogenación de secuencias polioxialquilenos alfa omega dihidroxiladas alifática denominadas poliéterdioles.

3) Secuencias poliamidas de finales de cadenas dicarboxílicas con poliéterdioles, siendo los productos obtenidos, en ese caso particular, poliésterteramidas. Los copolímeros (C) son ventajosamente de este tipo.

15 Las secuencias poliamidas de finales de cadenas dicarboxílicas proceden, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa omega aminocarboxílicos, de lactamas o diácidos carboxílicos y diaminas en presencia de un diácido carboxílico limitador de cadena.

20 La masa molar en número  $\overline{Mn}$  de las secuencias poliamidas está comprendida entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 600 y 5.000. La masa  $\overline{Mn}$  de las secuencias poliéter está comprendida entre 100 y 6.000 y preferentemente entre 200 y 3.000.

Los polímeros bloques de poliamidas y bloques de poliéteres pueden también incluir restos repartidos de manera aleatoria. Estos polímeros se pueden preparar por la reacción simultánea del poliéter y de los precursores de los bloques de poliamidas.

25 Por ejemplo, se puede hacer reaccionar el poliéterdiol, una lactama (o una alfa omega amino ácido) y un diácido limitador de cadena en presencia de un poco de agua. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliéteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, y también los distintos reactivos que hayan reaccionado de manera aleatoria que se reparten de manera estadística a lo largo de la cadena polimérica.

30 Estos polímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que proceden de la copolicondensación de secuencias poliamidas y poliéteres preparadas antes o de una reacción en una etapa que presenta, por ejemplo, durezas Shore D que puede estar comprendida entre 20 y 75 y ventajosamente entre 30 y 70 y una viscosidad intrínseca entre 0,8 y 2,5 medida en el metacresol a 25°C para una concentración inicial de 0,8 g/100 ml. Los MFI pueden estar comprendidos entre 5 y 50 (235°C bajo una carga de 1 kg)

35 Los bloques de poliéterdioles bien sea utilizados tal cual y copolicondensados con bloques de poliamidas de extremos carboxílicos, o bien son aminados para ser transformados en poliéter diaminas y condensados con bloques de poliamidas de extremos carboxílicos. Se pueden también mezclar con precursores de poliamida y un limitador de cadena para hacer los polímeros bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen restos repartidos de manera estadística.

40 Tratándose de la poliamida flexible (C) constituida de copoliamida resulta bien sea de la condensación de al menos un ácido alfa omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un diácido carboxílico o bien de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos (o sus lactamas correspondientes eventuales o de una lactama y de otra bajo forma de ácido alfa omega aminocarboxílico). Estos constituyentes ya se definieron más arriba.

45 A título de ejemplos de copoliamidas se pueden citar copolímeros de caprolactama y de laurilo lactama (PA 6/12), copolímeros de caprolactama, ácido adípico y de hexametileno diamina (PA 6/6-6), copolímeros de caprolactama, de laurilo lactama, de ácido adípico y hexametileno diamina (PA 06/12/6-6), copolímeros de caprolactama, de laurilo lactama, de ácido amino 11 undecanoico, de ácido acelaico y de hexametileno diamina (PA 6/6-9/11/12), copolímeros de caprolactama, de laurilo lactama, de ácido amino 11 undecanoicos, de ácido adípico y hexametileno diamina (PA -6/6-6/11/12), copolímeros de laurilo lactama, de ácido acelaico y hexametileno diamina (PA 6-9/12). Las copoliamidas preferidas son - copoliamidas con un carácter copolímero marcado, es decir, con proporciones esencialmente equivalentes de los distintos comonomeros, lo que conduce a las propiedades más distantes de los homopolímeros poliamidas correspondientes. No se saldría del marco de la invención si (C) fuera una mezcla de varios copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres o de varias copoliamidas o cualquier combinación de estas posibilidades.

Tratándose del compatibilizante (D) de (A) y (B) es cualquier producto que hace bajar la temperatura necesaria para hacer que la mezcla de (A) y (B) sea transparente. Ventajosamente es una poliamida. Por ejemplo si (A) es la PA 12 entonces (D) es la PA 11. Preferentemente es una poliamida alifática catalizada.

5 Tratándose de poliamida (D) catalizada es una poliamida tal como se describe más arriba para (A) pero que contiene un catalizador de policondensación tal como un ácido mineral u orgánico, por ejemplo el ácido fosfórico. El catalizador se puede añadir en la poliamida (D) después de su preparación por un procedimiento cualquiera o, muy simplemente y es lo que se prefiere, ser el resto del catalizador utilizado para su preparación. "Poliamida catalizada" quiere decir que la química se va a continuar más allá de las etapas de síntesis de la resina de base y en consecuencia durante las etapas posteriores de la preparación de las composiciones de la invención. Reacciones de  
10 polimerización y/o despolimerización podrán tener muy sustancialmente lugar durante la mezcla de las poliamidas (A) y (B) y (D) para preparar las composiciones de la presente invención. Típicamente, la firma solicitante piensa (sin vincularse por esta explicación) que se siga polimerizándose (prolongación de cadena) y a enlazar las cadenas (por ejemplo enlace cruzado por medio del ácido fosfórico). Además esto se puede considerar como una tendencia al reequilibrio del equilibrio de polimerización, por lo tanto, una clase de homogeneización. Se recomienda sin embargo  
15 secar bien (y ventajosamente de controlar bien los niveles de humedad) las poliamidas para evitar despolimerizaciones. La cantidad de catalizador está comprendida entre 5 ppm y 15.000 ppm de ácido fosfórico con respecto a la resina (D). Para otros catalizadores, por ejemplo el ácido bórico, el contenido será diferente y se puede elegir de manera conveniente según las técnicas habituales de la policondensación de las poliamidas.

20 Tratándose del modificante flexible (M) a título de ejemplo se pueden citar las poliolefinas funcionalizadas, los poliésteres alifáticos injertados, los copolímeros de bloques de poliéter y bloques de poliamida eventualmente injertados, los copolímeros del etileno y de un (met) acrilato de alquilo y/o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Los copolímeros de bloques de poliéter y bloques de poliamida se pueden elegir entre aquéllos que se citaron más arriba para (C), se eligen más bien copolímeros flexibles es decir, que tienen un módulo de flexión inferior a 200 MPa.

25 El modificante puede ser también una cadena de poliolefina que tiene injertos de poliamida u oligómeros de poliamida; así tiene afinidades con las poliolefinas y las poliamidas.

El modificante flexible puede ser también un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque compatible con (A) y al menos un bloc compatible con (B).

A título de ejemplo de modificante flexible se puede también citar:

30 - los copolímeros 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. 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.

35 - los copolímeros del etileno de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y/o de un ácido carboxílico insaturado que se puede parcialmente neutralizar por un metal (Zn) o un alcalino (Li) y eventualmente de un éster de ácido carboxílico insaturado o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. Son por ejemplo los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico o los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maleico o también los copolímeros etileno/(met) acrilato de Zn o Li/anhídrido maleico.

40 - el polietileno, el polipropileno, los copolímeros etileno propileno injertados o copolimerizados con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado luego condensados con una poliamida (o un oligómero de poliamida) monoaminado. Estos productos se describen en la patente europea nº 342066.

45 Ventajosamente, la poliolefina funcionalizada se elige entre los copolímeros etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico, los copolímeros etileno propileno mayoritarios en propileno injertados por el anhídrido maleico luego condensados con poliamida 6 monoaminado u oligómeros mono aminados de la caprolactama.

Preferentemente, es un copolímero etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maleico que incluye hasta un 40% en peso de (met) acrilato de alquilo y hasta un 10% en peso de anhídrido maleico. El (met) acrilato de alquilo puede ser elegido entre el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de etil-2-hexilo, el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo.

50 Como poliésteres alifáticos injertados se puede citar la policaprolactona injertada por el anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo y los ésteres vinílicos o estireno. Estos productos se describen en la solicitud de patente europea nº 711791.

55 Se recomienda elegir uno modificante flexible que no reduce la transparencia de la composición. El interés de las composiciones (A) + (B), (A) + (B) + (C), (A) + (B) + (C) + (D) anteriormente mencionadas es que tienen un índice de refracción resultante próximo a la mayoría de los modificantes (M) mencionados. Por lo tanto, es posible añadir un modificante (M) del mismo (o muy próximo) índice de refracción. No era el caso con las composiciones poliamidas

transparentes citadas en el estado de la técnica anterior ya que sus índices de refracción son típicamente más elevados que el índice de refracción de los modificantes (M) más usuales.

5 De manera general el modificante (M) es útil para hacer más flexible o conferir una propiedad particular (de donde procede su nombre de modificante) sin que por ello se pierdan las propiedades ventajosas de transparencia, de fabricación a bajo T° y de aptitud a la sublimación. Entre estas propiedades suplementarias que puede aportar el modificante, se citan: modificante choque para mejorar la resistencia al choque, modificante portador de funciones reactivas para mejorar la adhesión del material sobre los sustratos, modificante para dar un aspecto mate, modificante para dar un tacto sedoso o deslizante, modificante para hacer más viscoso el material con el fin de emplearlo por soplado.

10 Es ventajoso mezclar el modificante con el fin de combinar sus efectos.

Composiciones ventajosas son aquellas cuyas proporciones de constituyentes son las siguientes (siendo el total el 100%) y se describen en la tabla 1 siguiente:

**Tabla 1**

A	B	C+D+M	C	D	M
complemento al 100%	5 a 40	0 a 50	0 a 40	0 a 20	0 a 40
complemento al 100%	20 a 30	0 a 50	0 a 40	0 a 20	0 a 40
complemento al 100%	5 a 40	0 a 30	0 a 30	0 a 20	0 a 30
complemento al 100%	10 a 30	0 a 30	0 a 30	0 a 20	0 a 30
complemento al 100%	20 a 30	0 a 30	0 a 30	0 a 20	0 a 30
complemento al 100%	10 a 30	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
complemento al 100%	10 a 30	5 a 15	0 a 15	0 a 15	0 a 15
complemento al 100%	20 a 30	0 a 20	0 a 20	0 a 20	0 a 20
complemento al 100%	20 a 30	5 a 15	0 a 15	0 a 15	0 a 15

15 Estas composiciones se fabrican por mezcla en el estado fundido de los distintos constituyentes (extrusionadoras bivas, BUSS®, de husillo simple) según las técnicas habituales de los termoplásticos. Las composiciones pueden ser granuladas en vista a una utilización posterior (basta con refundirlas) o bien a continuación inyectadas en un molde o un dispositivo de extrusión o de coextrusión para fabricar placas, películas. El experto en la técnica puede ajustar fácilmente la temperatura de encapsulado para obtener un material transparente, por regla general es suficiente con aumentar la temperatura de encapsulado por ejemplo hacia 280 o 290°C.

20

Estas composiciones pueden incluir estabilizantes, antioxidantes, anti UV.

Como otro ejemplo de poliamidas microcristalinas se puede citar la composición transparente que comprende en peso, siendo el total de 100%:

25

- 5 a 40% de una poliamida amorfa (B) que resulta esencialmente de la condensación de al menos una diamina eventualmente cicloalifática, de al menos un diácido aromático y eventualmente de al menos un monómero elegido entre:

los ácidos alfas omega amino carboxílicos,

los diácidos alifáticos,

las diaminas alifáticas,

30

- 0 a 40% de una poliamida flexible (C) elegida entre los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéter y las copoliamidas,

- 0 a 20% de uno compatibilizante (D) de (A) y (B),

- (C) + (D) está comprendido entre 2 y 50%

- con la condición que (B) + (C) + (D) no es inferior a 30%,

el complemento hasta 100% de una poliamida (A) semi-cristalina.

Se designa de aquí en adelante en el texto, por simplificación, por "poliamida microcristalina de tipo 2". Difiere esencialmente de la anterior por la naturaleza de (B) y en menor medida por las proporciones de los constituyentes. Se prepara de la misma forma, es microcristalina.

- 5 Ventajosamente la proporción de (B) está comprendida entre 10 y 40% y preferentemente entre 20 y 40%. Ventajosamente la proporción de (C) + (D) está comprendida entre 5 y 40% y preferentemente 10 y 40%.

10 Tratándose de poliamida amorfa (B) en la composición de poliamida microcristalina de tipo 2 resulta esencialmente de la condensación de al menos una diamina eventualmente cicloalifática y de al menos un diácido aromático. Se citaron más arriba ejemplos de diaminas alifáticas, las diaminas cicloalifáticas pueden ser los isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM), y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP). Las otras diaminas generalmente utilizadas pueden ser la isoforonadiamina (IPDA) y el 2,6-bis-(aminometil)-norbomano (BAMN). A título de ejemplo de diácidos aromáticos se pueden citar los ácidos tereftálico (T) e isoftálico (I).

La poliamida amorfa (B) puede contener eventualmente al menos un monómero elegido entre:

- 15 los ácidos alfas omega amino carboxílicos,  
los diácidos alifáticos,  
las diaminas alifáticas,

estos productos se describieron más arriba.

20 A título de ejemplo de (B) se puede citar la poliamida semiaromática amorfa PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA sintetizada por policondensación en estado fundido a partir de bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM), de lauril-lactama (L12) y de ácido iso- y tereftálico (IA y TU). No se saldría del marco de la invención si (B) fuera una mezcla de varias poliamidas amorfas.

25 Tratándose de las poliamidas de la capa superior tanto de la primera forma como de la segunda forma se prefieren las poliamidas donde la relación de finales de cadena  $[NH_2]/[COOH]$  es  $> 1$ . Ventajosamente estas poliamidas son muy transparentes es decir, una transparencia  $\geq 80\%$  de transmisión luminosa sobre un objeto de espesor 2 mm a una longitud de onda de 560 nm (véase ISO ISO 13468).

Tratándose de sustrato es ventajosamente bien sea de PP (polipropileno), bien de PA 6 o bien PA 6.6 o de polímero estirénico tal como por ejemplo el ABS. Según su naturaleza la capa inferior y la capa intermedia eventual son diferentes.

30 Se considera ahora el sustrato en polipropileno. El término polipropileno, para el sustrato, designa el polipropileno homopolímero o copolímero, las mezclas y aleaciones de PP, el PP cargado de fibras de vidrio y/o minerales.

35 Tratándose de la capa inferior es bien sea de polipropileno homopolímero bien copolímero bien aleación o bien mezcla a base de PP. En cuanto a la capa central está constituida por polímero(s) que desempeña(n) el papel de aglutinante de las otras 2 capas, basada en poliolefinas o copoliolefinas todas o en parte injertadas o copolimerizadas por el anhídrido, epóxido o ácido, preferentemente por el anhídrido maleico. Ventajosamente la capa central es de poliolefina toda o en parte injertada o copolimerizada anhídrido, epóxido o ácido, preferentemente por el anhídrido maleico. Preferentemente la poliolefina es el PP homopolímero o copolímero.

Según otra forma la capa central es de mezcla PP mayoritario + PE todo o en parte injertado por el anhídrido, epóxido o ácido, preferentemente por el anhídrido maleico.

40 Según otra forma la capa central está constituida por una copoliolefina no esencialmente constituido de PP, pero adherente suficientemente sobre el PP, tomada en la familia de los copolímeros del etileno de un (met) acrilato de alquilo bien sea de ácido de acrílico, bien de anhídrido maleico o bien de un epoxi.

Según una variante no hay capa central y la capa inferior es de polipropileno todo o en parte injertado por el anhídrido, epóxido o ácido, preferentemente por el anhídrido maleico.

45 Ventajosamente la temperatura de fusión de la capa inferior, la de la capa superior y la de la eventual capa central están en una gama de 50°C a lo sumo y preferentemente de 25°C a lo sumo.

50 Se considera ahora el sustrato de poliamida. Se trata de politalamidas o poliamidas alifáticas tal como la PA-6 o productos de condensación de una diamina y de un diácido que no tiene cada uno más de 8 átomos de carbono tal como por ejemplo la PA-6.6, PA-4.6, coPA-6/otro monómero y coPA-6.6/otro monómero. A título de ejemplo de politalamidas se pueden citar las PA 6 /6.T, PA-6.6/6.T, PA-6: 6/6.I/6.T, PA-6.I/6.T, PA-9.T, PA-MXD.6, PA-6.I, sus mezclas y aleaciones, sus versiones cargadas de fibras de vidrio y minerales etc... La capa inferior es de poliamida

de la misma familia que la poliamida del sustrato o de una familia susceptible de dar una buena adhesión con la poliamida del sustrato. Esta poliamida por ejemplo se elige entre las PA-6, PA-6.6, PA-4.6, las poliftalamidas o las aleaciones de estas poliamidas. La capa central está constituida por polímero(s) que desempeña(n) el papel de aglutinante de las otras 2 capas.

- 5 Tratándose más concretamente de la capa inferior, está constituida ventajosamente por poliamidas donde el cociente de final de cadena  $[NH_2]/[COOH]$  es  $> 1$ .

Ventajosamente está constituida por una poliamida idéntica o próxima a la del sustrato sobre el cual la película tendrá que adherir in fine. Por próximo se entiende bien sea una mezcla que comprende en su mayoría esta poliamida con respecto a otros polímeros o bien un copolímero mayoritariamente constituido del mismo monómero que el de la poliamida sustrato, pudiendo todos estos productos obviamente ser añadidos según el uso corriente.

- 10 Si el sustrato es de PA-6 o en su mayoría de PA-6 la capa inferior está bien sea constituida por PA 6 o bien coPA-6/otro monómero, siendo el otro monómero muy minoritario ( $< 30\%$ ) para garantizar la adhesión sobre el sustrato PA 6. El otro monómero puede ser bien sea una lactama (por ejemplo la lauril-lactama) o bien un ácido alfa omega aminocarboxílico diferente de la caprolactama o bien una mezcla de una diamina y de un diácido. Así el coPA-6/otro monómero puede ser una coPA 6/12 (copolímero de caprolactama, y de lauril-lactama) rica en 6 o una coPA 6/6.6 copolímero de la caprolactama, de la hexametileno diamina y del ácido adípico rico en caprolactama.

- 15 Si el sustrato es de PA-6.6 o en su mayoría de PA-6.6 la capa inferior está bien sea constituida por PA-6.6 o bien coPA-6.6/otro monómero, siendo el otro monómero muy minoritario ( $< 30\%$ ) para garantizar la adhesión sobre el sustrato PA-6.6. El otro monómero puede ser bien sea una lactama (por ejemplo la lauril-lactama) o bien un ácido alfa omega aminocarboxílico o bien una mezcla de una diamina y de un diácido. Así el coPA-6.6/otro monómero puede ser una coPA-6.6/12 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido adípico y de lauril-lactama) rico en 6.6. Puede ser también una coPA-6.6/6 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido adípico y de caprolactama) rica en 6.6.

- 20 Si el sustrato es de PA-4.6 o en su mayoría de PA-4.6 la capa inferior está bien sea constituida por PA-4.6 o bien coPA-4.6/otro monómero, siendo el otro monómero muy minoritario ( $< 30\%$ ) para garantizar la adhesión sobre el sustrato PA-4.6. El otro monómero puede ser bien sea una lactama (por ejemplo la lauril-lactama) o un ácido alfa omega aminocarboxílico o bien una mezcla de una diamina y de un diácido. Así el coPA-4.6/otro monómero puede ser una coPA-4.6/12 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido adípico y de lauril-lactama) rica en 6.6. Puede ser también una coPA-4.6/6 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido adípico y de caprolactama) rica en 6.6.

- 25 Si el sustrato es de poliftalamida o en su mayoría de poliftalamida la capa inferior está constituida por coPA-6.I/otro monómero o coPA-6.T/otro monómero, siendo el otro monómero muy minoritario ( $< 30\%$ ) para garantizar la adhesión sobre el sustrato de poliftalamida. El otro monómero puede ser bien sea una lactama (por ejemplo la lauril-lactama) o bien un ácido alfa omega aminocarboxílico o bien una mezcla de una diamina y de un diácido. Así el coPA-6.I/otro monómero puede ser una coPA-6.I/12 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido isoftálico y de lauril-lactama) rica en 6.I. Puede ser también una coPA-6.I/6 (copolímero de hexametileno diamina, de ácido isoftálico y de caprolactama) rica en 6.I.

Según otra forma la capa inferior está constituida mayoritariamente por la misma poliamida que el sustrato y por una poliamida catalizada, eventualmente por un plastificante y eventualmente por un modificante choque.

- 30 Si el sustrato es de aleación de PA-6.6 y de PPO (polifenileno óxido) la capa inferior está constituida por PA-6.6 o por una mezcla constituida en su mayoría de PA-6.6.

Si el sustrato es de PA-6 o en su mayoría de PA-6 la capa inferior está constituida bien sea por una mezcla de PA-6 y ABS mayoritario de PA-6 o bien por una mezcla de PA-6 y de policarbonato mayoritario de PA-6.

Según otra forma la capa inferior es una mezcla:

- 35 de una poliamida procedente de la condensación bien sea de una lactama o de un alfa-omega-aminoácido que tiene al menos 9 átomos de carbono o bien de una diamina y

de un diácido, uno al menos que tiene al menos 9 átomos de carbono y

de otros polímeros que incluyen funciones químicas, tal como el anhídrido maleico, que puede reaccionar con la poliamida del sustrato.

- 40 A título de ejemplo se pueden citar las mezclas de PA 12 y de copolímeros del etileno, de un (met) acrilato de alquilo y de anhídrido maleico.

Según otra forma la capa inferior es una aleación de poliamida y de ABS.

Tratándose más concretamente de la capa central, está constituida por copoliámidas, de copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres, de poliolefina funcionalizada o de mezclas de poliamida y poliolefina funcionalizada o de polímeros funcionalizados ventajosamente elegidos entre los estirénicos.

5 Tratándose de las copoliámidas están constituidas por monómeros en  $\geq$  C9 (que tiene 9 o más de 9 átomos de carbono) por poliamida de capa superior y por monómeros en  $\leq$  C8 por poliamida de la capa inferior. Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y la capa inferior a base de PA 6 la copoliámida de la capa central es una coPA-6/12 (copolímero de caprolactama y de lauril-lactama).

10 Según una forma ventajosa es una mezcla de 2 copoliámidas, una mayoritaria en monómero en  $\geq$  C9, otra mayoritaria en monómero  $\leq$  C8. Ventajosamente el monómero en  $\geq$  C9 es un monómero presente en la capa superior y el monómero  $\leq$  C8 es un monómero presente en la capa inferior.

15 Según otra forma ventajosa es una mezcla de 2 copoliámidas, una mayoritaria en monómero en  $\geq$  C9 y minoritaria en monómero en  $\leq$  C8, otra mayoritaria en monómero  $\leq$  C8 y minoritaria en monómero en  $\geq$  C9 y estas 2 copoliámidas poseen un comonómero  $\geq$  C9 idéntico y/o un comonómero  $\leq$  C8 idéntico. Ventajosamente el monómero en  $\geq$  C9 es un monómero presente en la capa superior y el monómero  $\leq$  C8 es un monómero presente en la capa inferior.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior a base de PA 6 la mezcla de copoliámidas puede ser una mezcla 50/50 en peso: coPA-12/6 rica en 12 (70% de restos lauril-lactama) + coPA-6/12 rica en 6 (70% de restos caprolactama).

20 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y la capa inferior a base de PA 6 la mezcla de copoliámidas puede ser una mezcla 50/50 en peso: coPA-11/6 rica en 11 (70% de restos aminoundecanoico ácido) + coPA-6/12 rica en 6 (70% de restos caprolactama).

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y la capa inferior a base de PA 6 la mezcla de copoliámidas puede ser una mezcla 50/50 en peso: coPA-12/6.10 rica en 12 (70% de restos lauril-lactama) + coPA-6.10/6 rica en 6 (80% de restos caprolactama).

25 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y la capa inferior a base de PA 6 la mezcla de copoliámidas puede ser una mezcla 50/50 en peso: coPA-12/6 rica en 12 (70% de restos lauril-lactama) + coPA-6/12 rica en 6 (80% de restos caprolactama).

30 Según una variante de la capa central constituida de una mezcla de 2 copoliámidas es sustituida por dos capas adyacentes una que incluye la copoliámida mayoritaria en monómero en  $\geq$  C9 dispuesta contra la capa exterior y otra que incluye la copoliámida mayoritaria en monómero en  $\leq$  C8 dispuesta contra la capa inferior.

35 Tratándose de los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres es más concretamente una mezcla de un copolímero de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen bloques de poliamidas constituidos en su mayoría de un monómero en  $\geq$  C9 y de otro copolímero de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen bloques de poliamidas constituidos en su mayoría de un monómero en  $\leq$  C8. Ventajosamente los bloques de poliéter son de PTMG (politetrametilenglicol).

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y la capa inferior a base de PA 6 la mezcla de copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres puede ser una mezcla 50/50 en peso: copolímero de bloques PA 12 y bloques PTMG + copolímero de bloques PA 6 y bloques PTMG.

40 Según una variante de la capa central constituida de una mezcla de copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres es sustituida por dos capas adyacentes una que incluye el copolímero de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen bloques de poliamidas constituidos en su mayoría de un monómero en  $\geq$  C9 dispuesto contra la capa exterior y otro que incluye el copolímero de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen bloques de poliamidas constituidos en su mayoría de un monómero en  $\leq$  C8 dispuesto contra la capa inferior.

45 Tratándose de las poliolefinas funcionalizadas o de mezclas de poliamida y poliolefina funcionalizada es una mezcla ventajosamente de poliamida con otros polímeros, preferentemente de poliolefinas, estos otros polímeros están del todo o en parte copolimerizados o injertados por funciones químicas que pueden reaccionar con las poliamidas de las capas adyacentes. Siendo estas funciones de anhídrido, de epóxido o de ácido, preferentemente de anhídrido maleico.

50 Si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de PA 6 entonces la capa central puede ser una mezcla que incluye un 70% en peso de la composición de la capa superior y un 30% de un copolímero del etileno, de un (met) acrilato de alquilo por ejemplo de acrilato de butilo y de anhídrido maleico.

- Según otra forma la capa central está constituida por polímeros de la familia de los polipropilenos homopolímeros o copolímeros y sus mezclas y aleaciones, del todo o en parte injertados por el anhídrido, preferentemente por el anhídrido maleico.
- 5 Según otra forma la capa central está constituida por polímeros de la familia de las (co)poliolefinas no esencialmente PP, todas o en parte injertadas por el anhídrido o copolimerizadas por el anhídrido, preferentemente por el anhídrido maleico.
- Según otra forma la capa central está constituida por al menos un copolímero del etileno, por un (met) acrilato de alquilo que tiene preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono (por ejemplo el acrilato de butílo) y por el anhídrido maleico. No se saldría del marco de la invención sustituyendo al anhídrido por el ácido de acrílico.
- 10 Según otra forma la capa central está constituida por polímeros de la familia de las (co)poliolefinas injertadas o copolimerizadas al epóxido, al GMA en particular. A título de ejemplo se pueden citar los copolímeros del etileno, del metacrilato de glicidilo y eventualmente de un (met) acrilato de alquilo que tiene preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono (por ejemplo el acrilato de butílo).
- 15 Según otra forma la capa central está constituida por polímeros de la familia de las (co)poliolefinas/acetato de vinilo/anhídrido maleico. A título de ejemplo se pueden citar los copolímeros del etileno, del acetato de vinilo y del anhídrido maleico.
- Tratándose de los polímeros funcionalizados la capa central está constituida por polímeros injertados por el anhídrido maleico u otra función reactiva con los finales de cadenas de la PA de las capas adyacentes.
- 20 Según una forma ventajosa la capa central está constituida por polímeros de la familia de los estirénicos injertados por el anhídrido maleico u otra función reactiva con el final de cadenas de la PA de las capas adyacentes. A título de ejemplo se pueden citar los copolímeros de bloques del tipo SBS (bloque de poliestireno, bloque de polibutadieno y bloque de poliestireno) eventualmente hidrogenados estando los polímeros injertados por el anhídrido maleico.
- Según una variante, siempre en el caso del sustrato de poliamida, no hay capa intermedia (central).
- 25 Según una forma ventajosa la capa inferior está constituida por una mezcla de una PA en  $\leq$  C8 (garantiza la adhesión con el sustrato PA en  $\leq$  C8) con otros polímeros, preferentemente poliolefinas, estando estos polímeros del todo o en parte copolimerizados o injertados por funciones químicas que pueden reaccionar con las poliamidas en  $\geq$  C9 de la capa superior, siendo estas funciones de anhídrido, de epóxido o de ácido, preferentemente de anhídrido maleico.
- 30 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de PA 6 entonces la capa inferior puede ser una mezcla que incluye un 65% en peso de PA 6, un 25% de HDPE y un 10% de polietileno injertado por el anhídrido maleico (PE-g-MAH). La PA 6 no se adhiere sobre la PA 11, es el PE-g-MAH que se adhiere sobre la PA 11).
- 35 Según otra forma ventajosa la capa inferior está constituido por una mezcla de una PA en  $\geq$  C9 (garantizará la adhesión con la capa superior de PA  $\geq$  C9) con otros polímeros, preferentemente de poliolefinas, estando estos polímeros del todo o en parte copolimerizados o injertados por funciones químicas que pueden reaccionar con las poliamidas en  $\leq$  C8 del sustrato, siendo estas funciones de anhídrido, de epóxido o de ácido, preferentemente de anhídrido maleico.
- 40 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de PA 6 entonces la capa inferior puede ser una mezcla que incluye en peso un 70% de la composición de la capa superior y un 30% de un copolímero de etileno, de acrilato de butílo y de anhídrido maleico (la PA 11 no se adhiere sobre la PA 6, es el copolímero al MAH que se adhiere sobre la PA 6 ).
- 45 Según otra forma ventajosa la capa inferior está constituida por polímeros (preferentemente de poliolefinas y mejor aún de polipropileno homopolímero o copolímero) del todo o en parte copolimerizados o injertados por funciones químicas que pueden también reaccionar con las poliamidas del sustrato, siendo estas funciones de anhídrido, de epóxido o de ácido, preferentemente de anhídrido maleico. Es ventajoso que estos polímeros tengan un T° de fusión próxima a la de la capa superior, es decir, que la divergencia sea menor de 50°C de divergencia y preferentemente de menos de 25°C.
- 50 Según otra forma ventajosa la capa inferior está constituida por una mezcla de coPA (copoliámida) en  $<$  C8 (cuyo número de grupos metileno CH2 con respecto al número de grupos amida NCO es  $<$  8); adhiriendo esta coPA sobre las PA  $<$  C8) y por coPA en  $\geq$  C9 (cuyo número de grupos metileno CH2 con respecto al número de grupos amida NCO es  $\geq$  9) garantizará la adhesión con sustrato PA en  $\geq$  C9; adhiriendo estas coPA sobre la PA  $\geq$  C9 y siendo compatibles con la coPA  $<$  C8. Para que la capa inferior tenga un punto de fusión suficientemente alto y próximo a la capa superior, se tomará una proporción mayoritaria de coPA rica en monómero  $<$  C8 y cada una de las coPA poseerá un monómero suficientemente mayoritario para que la T° de fusión de esta coPA no sea diferente de más de 50°C, preferentemente de 25°C, de la capa superior.
- 55

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 12 y el sustrato a base de PA 6 la mezcla de copoliamidas puede ser una mezcla 50/50 en peso: coPA-12/6 rica en 12 (70% de restos lauril-lactama) + coPA-6/12 rica en 6 (70% de restos caprolactama).

5 Se considera ahora el sustrato de polímero estirénico. A título de ejemplo de polímero estirénico se pueden citar el poliestireno, el poliestireno modificado por elastómeros, los copolímeros del estireno y del acrilonitrilo (SAN), el SAN modificado por elastómeros en particular el ABS que se obtiene por ejemplo por injerto (graft-polimerización) de estireno y de acrilonitrilo sobre un tronco de polibutadieno o de copolímero butadieno-acrilonitrilo, las mezclas de SAN y de ABS. Los elastómeros mencionados más arriba pueden ser por ejemplo el EPC (abreviatura de etileno-propileno-caucho o elastómero etileno-propileno), el EPDM (abreviatura etileno-propileno-dieno caucho o elastómero etileno-propileno-dieno), el polibutadieno, el copolímero acrilonitrilo-butadieno, el poli-isopreno, el copolímero isopreno-acrilonitrilo.

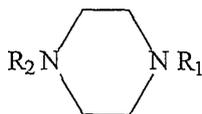
10 En los polímeros que se acaba n de citar una parte del estireno puede ser sustituida por monómeros insaturados copolimerizables con el estireno, a título de ejemplo se pueden citar el alfametilestireno y los ésteres (met) acrílicos. Como ejemplos de los copolímeros del estireno, se pueden también citar el cloropoliestireno, el poli-alfametilestireno, los copolímeros estireno-cloroestireno, los copolímeros estireno-propileno, los copolímeros estireno-butadieno, los copolímeros estireno-isopreno, los copolímeros estireno-cloruro de vinilo, los copolímeros estireno-acetato de vinilo, los copolímeros estireno-acrilato de alquilo (acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de octilo, de fenilo), los copolímeros estireno - metacrilato de alquilo (metacrilato de metilo, de etilo, de butilo, de fenilo), los copolímeros estireno-cloroacrilato de metilo y los copolímeros estireno - acrilonitrilo - acrilato de alquilo. En estos copolímeros, el contenido en comonómeros llega generalmente hasta un 20% en peso. La presente invención se refiere también a poliestirenos metalocenos de alto punto de fusión. No se saldría del marco de la invención si fuera una mezcla de dos o varios- polímeros anteriores. Estos polímeros se pueden cargar de fibras de vidrio y minerales. Estos polímeros se pueden mezclar con policarbonato (PC).

15 La capa inferior se elige entre los mismos polímeros que el sustrato, la capa central está constituida por polímero (s) que desempeña el papel de aglutinante de las otras 2 capas.

Tratándose más concretamente de la capa inferior, está ventajosamente en ABS o MABS. Según otra forma está en mezcla de policarbonato y ABS.

Tratándose de la capa central, puede ser una poliamida que tiene un monómero de la familia de la piperacina, una poliolefina funcionalizada, un polímero estirénico funcionalizado, un polímero acrílico o un poliuretano.

20 Tratándose de poliamida que tiene un monómero de la familia de la piperacina, se designa por monómero de la familia de la piperacina las diaminas de siguiente fórmula:



en la cual:

35 R<sub>1</sub> representa H o -Z<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> y Z<sub>1</sub> representa un alquilo, un cicloalquilo o un arilo que tiene hasta 15 átomos de carbono,

y R<sub>2</sub> representa H o -Z<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> y Z<sub>2</sub> representa un alquilo, un cicloalquilo o un arilo que tiene hasta 15 átomos de carbono,

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser idénticos o diferentes.

40 Según una forma ventajosa es una copoliamida que resulta de la condensación de un monómero de la familia de la piperacina, de un diácido y de una lactama o de un ácido alfa-omega-aminocarboxílico.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de coPA-PIP.10/12 (condensación de la piperacina, del diácido en C10 (ácido sebáceo) y de la lauril-lactama.

45 Tratándose de las poliolefinas funcionalizadas la capa central está constituida por un copolímero de etileno, por acrilato de alquilo y por un tercer monómero que da un grupo carbonil, todo ello preferentemente funcionalizado por el anhídrido maleico.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de E/BA/CO funcionalizado MAH (copolímero del etileno, del acrilato de butilo y del óxido de carbono e injertado por el anhídrido maleico.

Según otra forma la capa central está constituida por uno o varios copolímeros tipo E/VA/MAH (etileno, acetato de vinilo, anhídrido maleico) o E/VA funcionalizado por el anhídrido, epóxido o por otro grupo químico susceptible de reaccionar con los finales de cadenas amino y/o ácido de la poliamida de la capa superior.

5 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de E/VA/MAH (Orevac® 9314 (10% en peso de acetato de vinilo) u Orevac® 9304 (25% en peso de acetato de vinilo)).

10 Según otra forma la capa central está constituida por uno o varios copolímeros tipo etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maleico o etileno/(met) acrilato de alquilo injertado por el anhídrido, epóxido o por otro grupo químico susceptible de reaccionar con los finales de cadenas amino y/o ácido de la poliamida de la capa superior. Entre los acrilato de alquilo, se prefieren aquellos con alquil ligeros tal como el MA (acrilato de metilo), y de alto contenido (> 20% en peso del copolímero).

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de etileno/MA/GMA (25%MA, 8%GMA) designando GMA el metacrilato de glicidilo.

15 Tratándose de los polímeros estirénicos funcionalizados la capa central está constituida por uno o varios polímeros estirénicos funcionalizados por el anhídrido maleico o por otro grupo químico susceptible de reaccionar con los finales de cadenas amino y/o ácido de la poliamida de la capa superior.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de SMA (Bayer® Cadon). SMA designa un copolímero del estireno y del anhídrido maleico.

20 Tratándose de los polímeros acrílicos la capa central está constituida por uno o varios polímeros de acrílico copolimerizados o injertados por el anhídrido maleico, ácido acrílico o por otro grupo químico susceptible de reaccionar con los finales de cadenas amino y/o ácido de la poliamida de la capa superior.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de PMMA/AA/MAH es decir, un PMMA que tiene funciones ácido y funciones anhídrido de ácido (oroglas HT 121).

25 Según otra forma la capa central está constituida por uno o varios polímeros de tipo core-shell (corazón-corteza), tal como cualquier acrílico PMMA (Shell) Acrilato de butilo (core) tal como el Paralloid® EX3300 de Rohm & Haas, el Paralloid® EXL3847 de acrílico (Shell) y MBS (core) o el Paralloid EXL 3691. MBS designa los copolímeros del metacrilato de metilo, del butadieno y del estireno.

Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de core-shell EXL3847.

30 Tratándose de los poliuretanos la capa central está constituida por uno o varios polímeros TPU, eventualmente mezclado con PEBA, con ABS o MABS. TPU designa poliuretanos termoplásticos. Estos TPU están constituidos por bloques de poliéteres flexibles que son restos de poliéterdioles y bloques rígidos (poliuretanos) que resultan de la reacción de al menos un di-isocianato con al menos un diol corto. El diol corto prolongador de cadena se puede elegir del grupo constituido por neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y glicoles alifáticos de fórmula HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH en la cual n es un número entero que vale entre 2 y 10. Los bloques poliuretanos y los bloques de poliéteres están unidos por enlaces que resultan de la reacción de las funciones isocianatos con las funciones OH del poliéterdiol. Se pueden también citar los poliesteruretanos por ejemplo los que comprenden restos di-isocianatos, restos derivados de poliésteres dioles amorfos y restos derivados de un diol corto prolongador de cadena. Pueden contener plastificantes. El TPU puede estar en mezcla con copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres y/o resinas estirénicas.

40 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y la capa inferior de ABS la capa central es de TPU a base de éter Elastollan® 1185A.

Según una variante; siempre en el caso del sustrato de polímero estirénico, no hay capa intermedia (central). La capa inferior tiene una temperatura de fusión próxima a la de la capa superior, la diferencia no debe exceder 50°C, preferentemente 25°C.

45 Según una forma ventajosa la capa inferior está constituida de uno o varios polímeros estirénicos, preferentemente ABS o SAN o ASA (copolímero del acrilonitrilo, del estireno y de un acrilato de alquilo), del todo o en parte funcionalizados por un grupo químico susceptible de reaccionar con un grupo amino (o ácido carboxílico) de poliamida, tal como el anhídrido o el epóxido, preferentemente el anhídrido maleico.

50 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y el sustrato de ABS la capa inferior es una mezcla de ABS y ABS injertado por el anhídrido maleico.

Según otra forma la capa inferior está constituida por una mezcla de poliamidas >= C9 con 10 al 50% de uno o varios polímeros estirénicos, preferentemente ABS o SAN o ASA, del todo o en parte funcionalizados por un grupo químico susceptible de reaccionar con un grupo amino (o ácido carboxílico) de poliamida, tal como el anhídrido o el epóxido, preferentemente el anhídrido maleico.

Según otra forma la capa inferior está constituida por una mezcla de poliamidas  $\geq$  C9 con 10 a 50% de uno o varios copolímeros de etileno y de un monómero polar tipo acrilato de alquilo o acetato de vinilo, del todo o en parte funcionalizados (por copolimerización o injerto) por un grupo químico susceptible de reaccionar con un grupo amino (o ácido carboxílico) de poliamida, tal como el anhídrido o el epóxido, preferentemente el anhídrido maleico.

- 5 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y el sustrato de ABS la capa inferior es de E/VA/MAH (Orevac® 9304, 25% en peso de acetato de vinilo).

Según otra forma la capa inferior está constituida por una aleación de poliamidas  $\geq$  C9 con 10 a 50% de una o varias copoliamidas que incluyen un monómero de la familia de la piperacina.

- 10 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y el sustrato de ABS la capa inferior es una mezcla al 65% en peso de PA 11 y del 35% de coPA-PIP.10/12.

Según otra forma la capa inferior está constituida por copolioléfinas polares al acrilato de alquilo o al acetato de vinilo, del todo o en parte funcionalizadas o copolimerizadas con anhídrido, por ejemplo con el anhídrido maleico, el epóxido o cualquier otro grupo que puede reaccionar con los finales de cadenas aminos o ácidos del de la capa superior poliamida. Se prefiere el alto contenido en acrilato de alquilo o acetato de vinilo. Se prefiere entre los acrilatos de alquilo aquellos de los acrilatos ligeros como el acrilato de metilo.

- 15 Por ejemplo si la capa superior es a base de PA 11 y el sustrato de ABS la capa inferior es un etileno/MA/GMA (25% MA, 8% GMA) designando GMA el metacrilato de glicidilo.

Según otra forma la capa inferior está constituida por uno o varios polímeros TPU, eventualmente mezclado con copolímeros de bloques poliamida y bloques de poliéter o ABS o MABS.

- 20 Tratándose de la realización de las estructuras de la invención, están realizadas ventajosamente por coextrusión. Ventajosamente la estructura se sobremoldea a continuación, es decir, colocada en el molde de una prensa de inyección dónde se inyectará un sustrato polímero sobre la capa inferior, estando la capa superior dispuesta contra la pared del molde. Ventajosamente la estructura será termoformada en primer lugar, luego será sobremoldeada, es decir, se coloca en el molde de una prensa de inyección dónde se inyectará un sustrato polímero sobre la capa inferior.

A continuación, se hace adherir la estructura sobre un sustrato durante una operación realizada en caliente, con el fin de obtener una pieza terminada suficientemente gruesa y/o rígida lista para ser utilizada.

La capa central puede estar, ella misma, constituida por varias capas adherentes las unas sobre las otras y cuyas capas extremas se adhieren respectivamente sobre las capas superior e inferior.

- 30 En lo que se refiere a las técnicas de asociación de la estructura con los sustratos, se pueden también citar la laminación y el prensado en caliente.

Los polímeros de las distintas capas se eligen ventajosamente entre los aptos para la extrusión de hoja, es decir, típicamente polímeros bastante viscosos, por lo tanto de peso molecular bastante elevado.

- 35 En el caso de una decoración por sublimación, la cara sublimada está típicamente previamente flameada, con el fin que más tarde la adhesión sobre el sustrato sea mejor.

Los espesores de las capas son por ejemplo 200/300/100  $\mu\text{m}$ . Se puede obviamente hacer variar estos espesores para ajustar el compromiso de propiedades. Se puede por ejemplo aumentar el espesor de la capa central para aumentar la flexibilidad, o hacer el revés.

## ES 2 378 239 T3

### Ejemplos

Se utilizaron los siguientes productos:

BESN0 24 TLCC	PA 11 (Atofina Rilsan BESN0 24 TL CC)
PA12	poliamida-12 de Mw (masa en peso) 50.000 g aproximadamente; Atofina Rilsan AESN0 TL
PA 11	poliamida-11 de Mw (masa en peso) 50.000 g aproximadamente; Atofina Rilsan BESN0 TL
PA-10.12	poliamida-10.12
CX7323	Degussa Vestamid CX7323
PA-PACM.12	poliamida-PACM.12 tipo Degussa Trogamid CX7323
TR90LX	Ems Grilamid TR90LX
TR90UV	Ems Grilamid TR90UV
PA-BMACM.12	poliamida-BMACM.12, también denominada poliamida-MACM.12.
PA 11 n° 6	Composición que incluye:  65 partes de poliamida 11 de $\overline{M}_w$ 45.000 a 55.000,  25 partes de IPDA.10/12 producto de condensación de la isoforona diamina del ácido en C10 (sebáceo) y de la lauril-lactama.  10 partes de un copolímero de bloques PA 12 de $\overline{M}_n$ 5.000 y bloques PTMG de $\overline{M}_n$ 650 y de MFI 4 a 10 (g/10 min a 235°C bajo 1 kg).  Con además 0.2 partes de estabilizante Ciba Tinuvin 312 y 0,2 partes de Ciba Tinuvin 770
PP-n° 1	Polipropileno de MFI 230°C 2,16 kg = 2 (Appryl 3020GN3)
PPg	Polipropileno injertado por el anhídrido maleico al 1% (Atofina Orevac CA100)
PPg18729	polipropileno injertado MAH Atofina Orevac 18729
coPP-n° 1	polipropileno copolímero Atofina PC 3640
PP1	polipropileno Atofina PPH10060
PP GF	polipropileno cargado 30% fibra de vidrio
MB1-gris	mezcla maestra gris metálico Clariant PLS2130026 sobre base PE
PP GFL	Polipropileno carga fibra de vidrio larga: Atofina Pryltex V4030 HL 12
PEg	polietileno densidad 910, MFI 190°C 2,16 kg = 4, injertado al 1% de anhídrido maleico
PE-n° 1	polietileno densidad 910, MFI 190°C 2,16 kg = 4

## ES 2 378 239 T3

PEg18370	polietileno injertado MAH Atofina Orevac 18370
E/EHA/MAH	copolietileno/acrilato de 2-etilo hexilo 30% masa/anhídrido maleico 1,5% masa de MFI 190°C 2,16 kg = 5,5
coPA 6 /66 C4	copoliámida-6/66 BASF Ultramid C4, temperatura 195°C
Aleación PA 6 /PE	Orgalloy LE60LM, temperatura de fusión 220°C
Aleación coPA 6 /PE	aleación de matriz coPA 6 /66, Atofina Orgalloy LEC601, temperatura de fusión 195°C
MB2-gris	mezcla maestra gris metálico Clariant AES3132003 sobre base coPA 6 /66
PA 6 GF	poliámida 6 cargado fibra de vidrio (20%) y mineral (20%), DSM Akulon HGM 44
coPA12/PTMG	copolímero de bloques PA 12 y bloques PTMG, atofina Pebax 5533 SA01
coPA 6 /PTMG	copolímero de bloques PA 6 y bloques PTMG, atofina Pebax 1878 SA01
E/BA/MAH	copolietileno/acrilato n-butílo 6% masa/anhídrido maleico 3% masa de MFI 190°C 2,16 kg = 5
E/VA/MAH	copolietileno/acetato de vinil 14% masa/anhídrido maleico 1,5% masa de MFI 190°C 2,16 kg = 2
coPA-PIP.10/12	copoliámida piperazina,10/12 que contiene 20% en peso de restos aurilactama.
E/BA/CO	copolietileno/acrilato de butílo/carbonil funcionalizado MAH, Dupont Fusabond MG 423 D
9304	copolietileno/acetato de vinil 26% masa/anhídrido maleico 1,5% masa de MFI 190°C 2,16 kg = 7
E/MA/GMA	copolietileno/acrilato de metil (30% peso)/metacrilato de glicidilo (8% peso), MFI 190°C, 2,16 kg = 5
SMA	copolímero de estireno y anhídrido maleico tipo Bayer Cadon
PMD-A	copolímero de metacrilato de metilo y ácido de acrílico, Atoglas oraglas HT121
EXL3847	Core-shell acrílico Rohm & Hass Paralloid EXL3847
TPU1185A	poliuretano Elastogran Elastollan 1185 <sup>a</sup>
TPUC90A	poliuretano Elastogran Elastollan C90A
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
ABS-g-MAH	Acrilonitrilo Butadieno Estireno injertado por el anhídrido maleico
MABS	copolímero metacrilato/acrilonitrilo/butadieno/estireno BASF Terluc 2802 TR
Triax	Aleación ABS. Bayer Triax 1120

## ES 2 378 239 T3

Parámetros que figuran en las tablas:

Capa sup.	capa superior de la estructura, cara exterior
Capa inf.	capa inferior de la estructura, cara adherida sobre el sustrato
Resistencia al rayado	aptitud de resistir al rayado y de conservar un aspecto brillante
Resistencia al choque	aptitud a resistir a un choque, un golpe de sección, una fuerte vibración, en particular a baja temperatura
Flexibilidad	flexibilidad de la hoja
Subli.	aptitud a decorarse fácilmente por sublimación (buena transferencia de los pigmentos, decorado bien neto)
Serig.	aptitud a adherirse bien con las tintas de serigrafía
Resistencia UV	aptitud a resistir a la radiación UV
Resistencia deformación	aptitud a soportar las distintas operaciones en caliente durante la fabricación de un objeto, esto sin deformación rehibitoria de la estructura

+++ = muy satisfactorio; ++ = satisfactorio; + = bastante satisfactorio; 0 = medio; - = bastante insatisfactorio; - - = insatisfactorio; - - - = muy insatisfactorio.



Tabla 2

Ejemplos	Producto terminado				Decoración		Durabilidad						Empleo de la hoja fácil?			
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Transparencia y obtener color capa sup.	Toma de grano capa sup	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad		Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato
9	PA 11 nº 6	Nulo	PPg18729 + MB1 gris	PP1	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	++	+++
10	PA 11	PPg18729	coPPnº 1+ MB1 gris	PP	++	0	+	+	++	+++	+++	+	+	++	++	+++
11	PA12	"	"	"	+	0	+	+	+	++	++	+	+	++	++	+++
12	PA12 15%PA-10.12	"	"	"	++	0	+	+	++	++	++	+	+	++	++	+++
13	CX7323	"	"	"	+++	0	+	+	++	+++	+++	-	-	++	++	+++
14	PA-PACM.12	"	"	"	+++	++	+	+	++	+++	+++	-	-	++	++	+++
15	TR90LX	"	"	"	+++	+	+	+	+	+++	+++	-	-	++	++	+++
16	TR90UV	"	"	"	+++	0	+	+	+	+++	+++	-	-	++	++	+++
17	PA-BMACM.12	"	"	"	+++	++	+	+	+	+++	+++	-	-	++	++	+++

Tabla 3

Ejemplos	Producto terminado				Durabilidad								Empleo de la hoja fácil?		
	estructura				Decoración				Resistencia						
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Transparencia y obtener color capa sup.	Toma de grano capa sup	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad		Sublimación capa sup	Adherencia intercapa
19	PA 11 nº 6	PPg18729	CoPA 6 /66 C4 + MB2 gris	PA 6 GF	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+
20	"	"	Aleación PA 6 /PE + MB1 gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
21	"	"	Aleación coPA 6 /PE + MB1 gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
22	"	PEg18370	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
23	"	E/BA/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
24	"	E/VA/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
25	"	Nulo	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
26	"	Nulo	PA 11 nº 6 + 30% E/BA/MAH	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+
27	"	Nulo	PPg18729 + MB1 gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Tabla 4

Ejemplos	Producto terminado			Decoración		Durabilidad										
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Transparencia y obtener color capa sup.	Toma de grano capa sup	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad	Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato	Empleo de la hoja fácil?
28	PA 11 nº 6	Nulo	Aleación coPA 6 /PE + MB1 gris	PA 6 GF	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++
29		coPA12/6 rica en 12 (70%) + coPA 6 /12 rica en 6 (70%)	CoPA 6 /66 C4 + MB2 gris		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+
30		coPA11/6 rica en 12 (70%) + coPA 6 /12 rica en 6 (70%)	"		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+
31		coPA12/PTMG (PEBAX 12) + coPA 6 /PTMG (PEBAX 6)	"		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+

Tabla 5

Ejemplos	Producto terminado				Durabilidad		Decoración		Empleo de la hoja fácil?					
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad	Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato	
32	PA 11 nº 6	coPA12/6.10 (70% de 12) + " coPA 6 .10/6 (70% de 6)		PA 6 GF	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+
33	"	PA 11 nº 6 + 30% E/BA/MAH		"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++	+
34	PA 11 nº 6 + 30% E/BA/MAH	Nulo	Nulo	"	++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	++
35	PA 11 nº 6	Nulo	coPA12/6 rica en 12 (70%) + " coPA 6 /12 rica en 6 (70%)		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+

Tabla 6

Ejemplos	Producto terminado				Decoración		Durabilidad									
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Transparencia y obtener color capa sup.	Toma de grano capa sup	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad	Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato	Empleo de la hoja fácil?
37	PA 11 nº 6	CoPA-PIP-10/12	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
38	PA 11 nº 6	E/BA/CO	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
39	PA 11 nº 6	E/VA/MAH	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
40	PA 11 nº 6	9304	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
41	PA 11 nº 6	E/MA/GMA	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
42	PA 11 nº 6	SMA	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	
43	PA 11 nº 6	PMMA	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+	+	+	+++	

Tabla 7

Ejemplos	Producto terminado				Decoración		Durabilidad						Termoformabilidad	Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato	Empleo de la hoja fácil?
	Capa sup.	Capa central	Capa inf.	Sustrato	Transparencia y obtener color capa sup.	Toma de grano capa sup	Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup						
44	PA 11 nº 6	EXL3647	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++		
45	PA 11 nº 6	TPU1185A	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++		
46	PA 11 nº 6	TPU1185A	MABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	++		
47	PA 11 nº 6	TPUC90A	MABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++		
48	PA 11 nº 6	Nulo	ABS-g-MAH + ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++		
49	PA 11 nº 6	Nulo	Triax	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+	++		
50	PA 11 nº 6	nulo	PA 11 nº 6 + 30% 9304	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+		

Tabla 8

Ejemplos	Producto terminado				Durabilidad							Decoración		Sustrato	Capa inf.	Capa central	Capa sup.	
	estructura				Resistencia UV capa sup (amarilleo)	Resistencia UV del conjunto (amarilleo)	Resistencia cortes y rayado capa sup	Resistencia choque	Resistencia química capa sup	Termoformabilidad	Sublimación capa sup	Adherencia intercapa	Adherencia capa inf sobre el sustrato					Empleo de la hoja fácil?
	PA 11 nº 6	Nulo	PA 11 nº 6 + 35% coPA-PIP-10/12	ABS														
51	PA 11 nº 6	Nulo	PA 11 nº 6 + 35% coPA-PIP-10/12	ABS	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
52	PA 11 nº 6	Nulo	E/MA/GMA	ABS	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
53	PA 11 nº 6	Nulo	TPU1185a	ABS	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
54	PA 11 nº 6	Nulo	TPUC90A (55%) + MABS (45%)	ABS	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
55	PA 11 nº 6	TPU1185A	TPUC90A (55%) + MABS (45%)	ABS	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	

## REIVINDICACIONES

1.- Estructura de multicapas a base de poliamidas destinada a ser solidarizada a un sustrato, siendo dicho sustrato de polipropileno, de poliamida, en particular, de PA 6 o de PA 6.6, o de polímero estirénico tal como el ABS, caracterizada porque dicha estructura de multicapas incluye sucesivamente:

- 5           - una capa superior de poliamidas transparentes, es decir, que presenta una transparencia superior o igual a 50%, ventajosamente a 80%, de transmisión luminosa sobre un objeto de espesor 2 mm de una longitud de onda de 560 nm (véase ISO 13468),
- una capa inferior capaz de adherir en caliente, en fundido, química o físicamente sobre dicho sustrato,
- 10           - eventualmente una capa intermedia (denominada también capa central) de aglutinante dispuesta entre la capa superior y la capa inferior,

y porque las temperaturas de fusión o de transición vítrea de las distintas capas tienen una divergencia del orden de 25 a 50°C a lo sumo para permitir a la estructura ser puestas fácilmente en forma bajo el efecto de la temperatura, en particular, por termomoldeo o moldeo durante el sobremoldeo.

2.- Estructura según la reivindicación 1 en la cual las poliamidas de la capa superior resultan de la condensación:

- 15           de al menos una diamina elegida entre las diaminas alifáticas, aromáticas, arilalifáticas y cicloalifáticas, de al menos un diácido entre los diácidos alifáticos, aromáticos, arilalifáticos y cicloalifáticos, siendo una al menos de la diamina y del diácido aromático, arilalifático o cicloalifático.

3.- Estructura según la reivindicación 2 en la cual las poliamidas proceden de la condensación de al menos un diácido aromático, de una diamina y eventualmente de una lactama (o de un alfa-omega-aminoácido).

- 20           4.- Estructura según la reivindicación 2 en la cual las poliamidas son poliamidas amorfas transparentes que resultan de la condensación: de al menos una diamina elegida entre las diaminas aromáticas, arilalifáticas y cicloalifáticas, de un diácido alifático que tiene al menos 8 y ventajosamente al menos 9 átomos de carbono.

- 25           5.- Estructura según la reivindicación 1 en la cual las poliamidas de la capa superior son poliamidas semi-cristalinas alifáticas elegidas entre la PA 11, la PA 12, las poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12 que tienen bien sea más de un 90% de restos 11 o bien más del 90% de restos 12.

6.- Estructura según la reivindicación 5, caracterizada porque la capa superior incluye por otro lado copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres, en proporción que no altera la transparencia de esta capa.

- 30           7.- Estructura según la reivindicación 1 en la cual las poliamidas de la capa superior son poliamidas microcristalinas.

8.- Estructura según la reivindicación 7 en la cual las poliamidas microcristalinas son aquellas cuya Tg (temperatura de transición vítrea) está comprendido entre 40°C y 90°C, y la Tf (temperatura de fusión) entre 150°C y 200°C, y la tasa de cristalinidad es superior a 10% (1º calentamiento de DSC según ISO 11357 a 40°C/min), y la entalpía de fusión > 25 J/g (1º calentamiento de DSC según ISO 11357 a 40°C/min).

- 35           9.- Estructura según la reivindicación 8 en la cual las poliamidas microcristalinas son una composición transparente que incluye en peso, siendo el total el 100%:

• 5 a 40% de una poliamida amorfa (B) que resulta esencialmente de la condensación:

- 40           ➤ bien sea de al menos una diamina elegida entre las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alifáticas y de al menos un diácido elegido, entre los diácidos cicloalifáticos y los diácidos alifáticos, siendo uno al menos de estos restos diaminas o diácidos cicloalifático,
- o bien de un ácido alfa omega amino carboxílico cicloalifático,
- o bien de una combinación de estas dos posibilidades,
- y eventualmente de al menos un monómero elegido entre los ácidos alfa omega amino carboxílicos o las eventuales lactamas correspondientes, los diácidos alifáticos y las diaminas alifáticas,

- 45           • 0 a 40% de una poliamida flexible (C) elegida entre los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéter y las copoliamidas,

- 0 a 20% de un compatibilizante (D) de (A) y (B),
  - 0 a 40% de un modificante flexible (M),
- con la condición que (C) + (D) + (M) está comprendida entre 0 y 50%,
- el complemento hasta el 100% de una poliamida (A) semi-cristalina.
- 5 10.- Estructura según la reivindicación 8 en la cual las poliamidas microcristalinas son una composición transparente que incluye en peso, siendo el total 100%:
- 5 a 40% de una poliamida amorfa (B) que resulta esencialmente de la condensación de al menos una diamina eventualmente cicloalifática, de al menos un diácido aromático y eventualmente de al menos de un monómero elegido entre:
- 10 los ácidos alfas omega amino carboxílicos,  
los diácidos alifáticos,  
las diaminas alifáticas,
- 0 a 40% de una poliamida flexible (C) elegida entre los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéter y las copoliamidas,
- 15 • 0 a 20% de un compatibilizante (D) de (A) y (B),
- (C) + (D) está comprendido entre 2 y 50%
  - con la condición que (B) + (C) + (D) no es inferior a 30%,
- el complemento hasta 100% de una poliamida (A) semi-cristalina.
- 11.- Estructura según la reivindicación 9 ó 10 en la cual la poliamida (A) es la PA 11 o la PA 12.
- 20 12.- Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual las poliamidas de la capa superior son tales que la relación de finales de cadena  $[NH_2]/[COOH]$  es  $> 1$ .
- 13.- Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la cual las temperaturas de fusión o de transición vítrea de las distintas capas tienen una divergencia del orden de 25 a 50°C a lo sumo para permitir a la estructura estar fácilmente puesta en forma, en caliente, durante la operación de termomoldeo.
- 25 14.- Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la cual las capas, cuyas temperaturas de fusión o de transición vítrea no tienen una divergencia del orden de 25 a 50°C a lo sumo con las temperaturas de fusión o de transición de las otras capas para permitir a la estructura estar fácilmente puesta en forma en caliente, son de un espesor suficientemente fino con respecto a las otras capas para no influir sobre en la buena termoformabilidad del conjunto.
- 30 15.- Objeto constituido de un sustrato recubierto de la estructura según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, estando la capa inferior de la estructura dispuesta contra el sustrato, caracterizado porque el sustrato es bien sea de PP (polipropileno), o bien de PA 6 o bien de PA 6.6, o bien de polímero estirénico.
- 16.- Objeto según la reivindicación 15, caracterizado porque el soporte es de polipropileno, de PA 6 o de polímero estirénico reforzados por fibras de vidrio o cargas minerales.