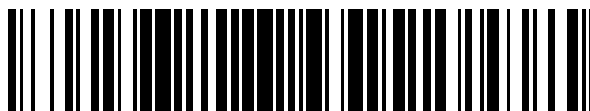


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 950**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04290605 .7**

96 Fecha de presentación: **05.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1459885**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Estructura multicapa a base de poliamidas y de copolímeros injertados en bloques de poliamidas**

30 Prioridad:

**21.03.2003 FR 0303494**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**03.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**03.12.2012**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**BAUMERT, MARTIN;  
MICHENEAU, SÉBASTIEN y  
MONTANARI, THIBAUT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 391 950 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 poliamidas y de copolímeros injertados en bloques de poliamidas.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a unas estructuras a base de poliamidas y de copolímeros injertados en bloques de poliamidas. Estas comprenden, en este orden, una capa de poliamida, eventualmente una capa de ligante y una capa de copolímeros injertados en bloques de poliamidas. Estas estructuras son útiles para hacer depósitos, contenedores, botellas, películas multicapas y tubos. Estas se pueden fabricar mediante coextrusión o coextrusión soplado. De manera ventajosa, en estos objetos anteriores la capa de copolímeros injertados en bloques de poliamidas forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

10 Una utilización especialmente útil se refiere a unos tubos para los circuitos de refrigeración de los motores de combustión interna como los motores de los automóviles o de los camiones. Los líquidos de refrigeración son en general unas soluciones acuosas de alcoholes como, por ejemplo, etileno glicol, dietileno glicol o propileno glicol. Estos tubos deben tener también una buena resistencia mecánica y resistir al ambiente del motor (temperatura, presencia eventual de aceite). Estos tubos se fabrican mediante coextrusión de las diferentes capas de acuerdo con las técnicas habituales de los termoplásticos. Pueden ser lisos (con un diámetro constante) o estar anillados, o comprender unas partes anilladas y unas partes lisas.

Antecedentes y problemas técnicos

20 La patente US 5560398 describe unos tubos para circuito de refrigeración formados por una capa exterior de poliamida y por una capa interior seleccionada entre las poliolefinas, los polímeros fluorados, los poliésteres y los EVA (copolímeros del etileno y del acetato de vinilo).

La patente US 5716684 describe unos tubos para circuito de refrigeración formados por una capa exterior de poliamida y por una capa interior de PVDF. Se puede disponer un ligante entre estas dos capas.

25 La patente US 5706864 describe unos tubos para circuito de refrigeración formados por una capa exterior de poliamida y por una capa interior o bien de PVDF, o bien de poliolefina, o bien de poliolefina injertada con anhídrido de ácido carboxílico. Se puede disponer un ligante entre estas dos capas.

30 La patente US 5850855 describe unos tubos para circuito de refrigeración formados, en este orden, por una capa exterior de poliamida con terminaciones aminas, por una capa de polietileno injertado con anhídrido maleico y por una capa interior de poliolefina o de HDPE (abreviatura de *High Density Polyethylen* o polietileno de alta densidad) injertado con unos silanos. De acuerdo con una variante están formados en este orden por una capa exterior de poliamida con terminaciones aminas, por una capa de polipropileno injertado con anhídrido maleico y por una capa interior que es una mezcla de polipropileno y de elastómero EPDM (elastómero etileno-propileno-dieno).

Los tubos que tienen una capa interior de polímero fluorado resisten bien al líquido de refrigeración, pero son muy caros y difíciles de extruir.

35 Se ha descubierto ahora que unos copolímeros injertados en bloques de poliamidas resistían especialmente bien al líquido de refrigeración incluso a alta temperatura. Estos polímeros se conocen por sí mismos, pero nunca se han descrito unas estructuras a base de poliamidas y de estos polímeros.

40 La patente US 3976720 describe unos copolímeros injertados en bloques de poliamidas y su utilización como compatibilizante en unas mezclas de poliamida y de poliolefina. Se comienza por realizar la polimerización del caprolactamo en presencia de la N-hexilamina para obtener una PA 6 con un extremo amina y un extremo alquilo. Luego esta PA 6 se adhiere a un tronco formado por un copolímero del etileno y del anhídrido maleico mediante reacción del anhídrido con el extremo amina de la PA 6. Se obtiene de este modo un copolímero injertado en bloques de poliamidas que se utiliza a razón de entre 2 y 5 partes en peso para compatibilizar unas mezclas que comprenden entre 75 y 80 partes de PA 6 y entre 20 y 25 partes de polietileno de alta densidad (HDPE). En estas mezclas el polietileno está dispersado en forma de nódulos de entre 0,3 y 0,5  $\mu\text{m}$  en la poliamida.

45 La patente US 3963799 es muy similar a la anterior, se precisa en esta que el módulo de elasticidad de las mezclas de PA 6, de HDPE y de compatibilizante es del orden de entre 210.000 psi y 350.000 psi, esto es entre 1.400 y 2.200 MPa.

50 La patente EP 1036817 describe unos copolímeros injertados similares a los que se han descrito en las patentes US citadas con anterioridad y su utilización como imprimación, ligante para tintas o pinturas sobre un sustrato de poliolefina. Para estos usos los copolímeros se aplican disueltos en el tolueno.

La patente US 5342886 describe unas mezclas de polímeros que comprenden un compatibilizante y de manera más particular unas mezclas de poliamida y de polipropileno. El compatibilizante está formado por un tronco de polipropileno al cual se adhieren unos injertos de poliamida. Se prepara este compatibilizante a partir de un polipropileno homopolímero o copolímero (el tronco) en el cual se injerta con anhídrido maleico. De forma separada se prepara poliamida con terminación monoamina, es decir que tiene un extremo amina y un extremo alquilo. A continuación mediante la mezcla en estado fundido la poliamida monoaminada se fija sobre el tronco de polipropileno por reacción entre la función amina y el anhídrido maleico.

La solicitud de patente WO 0228959 describe unas mezclas que comprenden en peso, el total siendo el 100 %, entre el 1 y el 100 % de un copolímero injertado en bloques de poliamidas formado por un tronco de poliolefina y, como término medio, por al menos un injerto de poliamida en el cual:

- los injertos están unidos al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) con una función capaz de reaccionar con una poliamida con extremo amina;
- los restos del monómero insaturado (X) están fijados sobre el tronco mediante injerto o copolimerización desde su doble enlace;
- entre el 99 y el 0 % de una poliolefina flexible de módulo elástico en la flexión inferior a 150 MPa a 23 °C y que presenta un punto de fusión cristalina comprendido entre 60 °C y 100 °C.

Estas mezclas se utilizan para hacer adhesivos, películas, toldos, geomembranas formadas mediante extrusión, calandrado o termoenfundado/conformado, capas protectoras de cables eléctricos y revestimientos de acuerdo con la técnica del *slush molding*.

La patente US 5278229 describe una composición a base de poliolefina que comprende:

- entre un 50 y un 99,5 % en peso de poliolefina;
- entre un 4 y un 35 % en peso de un copolímero saponificado de etileno y de acetato de vinilo;
- entre un 1 y un 15 % de un polímero que se obtiene mediante una poliolefina injertada con ácido carboxílico que ha reaccionado con una poliamida.

El documento EP 0568707 A1 describe en la reivindicación 5 una composición que comprende:

- entre un 70 y un 99 % en masa de un copolímero etilénico que comprende etileno, un anhídrido de ácido y otro comonómero; y
- entre un 1 y un 30 % en masa de una copoliamida.

Esta composición de tipo *hot-melt* se puede utilizar como capa adhesiva en materiales como las espumas de poliuretano o las piezas de polipropileno inyectado.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una estructura multicapa a base de poliamidas y copolímeros injertados en bloques de poliamidas que comprende, en este orden:

- a) una primera capa (1) formada por una poliamida (A) o bien por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida;
- b) eventualmente una capa (2 bis) de ligante;
- c) una capa (2) formada por un copolímero injertado en bloques de poliamidas formado por un tronco de poliolefina y por al menos un injerto de poliamida, en el cual:

- los injertos están unidos al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) con una función capaz de reaccionar con una poliamida con un extremo amina;
- los restos del monómero insaturado (X) están fijados sobre el tronco mediante injerto o copolimerización desde su doble enlace;
- las capas (1), (2 bis) y (2) siendo sucesivas y adhiriéndose entre sí por su zona de contacto respectiva.

De acuerdo con una variante, la estructura comprende una capa (3) de poliamida o de poliolefina, esta capa estando dispuesta en el lado de la capa (2) y una capa eventualmente de ligante (3 bis) estando dispuesta entre la capa (2) y la capa (3).

Estas estructuras son útiles para hacer depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos. Estas se pueden fabricar mediante coextrusión o coextrusión soplado.

La invención también se refiere a estos depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos.

De manera ventajosa, en los objetos anteriores la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

5 La invención también se refiere a estos depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos en los cuales la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

Un uso especialmente útil se refiere a unos tubos para circuitos de refrigeración de los motores de combustión interna como los motores de los automóviles o de los camiones.

10 De acuerdo con otro modo, la invención también se refiere a unos objetos monocapa como unos depósitos, contenedores, botellas, películas y tubos formados por el material de la capa (2) anterior.

La invención también se refiere a la utilización de estos objetos.

Descripción detallada de la invención

Por lo que respecta a la capa (1) de poliamida (A) se entiende por poliamida los productos de condensación:

15 - de uno o varios aminoácidos, como los ácidos aminocaproico, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico de uno o varios lactamos como caprolactamo, oenantolactamo y lauril lactamo.

De manera ventajosa, en estos objetos anteriores la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

20 La invención también se refiere a estos depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos en los cuales la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

Un uso especialmente útil se refiere a unos tubos para los circuitos de refrigeración de los motores de combustión interna como los motores de los automóviles o de los camiones.

Descripción detallada de la invención

25 Por lo que respecta a la capa (1) de poliamida (A) se entiende por poliamida los productos de condensación:

30 - de uno o varios aminoácidos, como los ácidos aminocaproico, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico de uno o varios lactamos, como caprolactamo, oenantoilactamo y laurilactamo;  
- de una o varias sales o mezclas de diaminas como la hexametilenodiamina, la dodecametilenodiamina, la metaxilenodiamina, el bis-p aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina con unos diácidos, como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebáico y dodecanodicarboxílico.

A título de ejemplo de poliamida se pueden citar la PA 6 y la PA 6-6.

También se pueden utilizar de manera ventajosa unas copoliamidas. Se pueden citar las copoliamidas que resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de dos lactamos o de un lactamo y de un ácido alfa omega aminocarboxílico. También se pueden citar las copoliamidas.

35 A título de ejemplos de copoliamidas se pueden citar los copolímeros de caprolactamo y de lauril lactamo (PA 6/12), los copolímeros de caprolactamo, de ácido adípico y de hexametileno diamina (PA 6/6-6), los copolímeros de caprolactamo, de lauril lactamo, de ácido adípico y de hexametileno diamina (PA-6/12/6-6), los copolímeros de caprolactamo, de lauril lactamo, de ácido amino 11 undecanoico, de ácido azelaico y de hexametileno diamina (PA-6/6-9/11/12), los copolímeros de caprolactamo, de lauril lactamo, de ácido amino 11 undecanoico, de ácido adípico y de hexametileno diamina (PA 6/6-6/11/12), los copolímeros de lauril lactamo, de ácido azelaico y de hexametileno diamina (PA 6-9/12).

De manera ventajosa la copoliamida se selecciona entre la PA 6/12 y la PA 6/6-6.

Se pueden utilizar unas mezclas de poliamida. De manera ventajosa la viscosidad relativa de las poliamidas, medida disuelta al 1 % en el ácido sulfúrico a 20 °C, está comprendida entre 1,5 y 6.

45 No se saldrá del marco de la invención al sustituir una parte de la poliamida (A) por un copolímero en bloques de

poliamidas y bloques de poliéter, es decir al utilizar una mezcla que comprende al menos una de las poliamidas anteriores y al menos un copolímero en bloques de poliamidas y bloques de poliéter.

Los copolímeros en bloques de poliamidas y bloques de poliéter resultan de la copolicondensación de secuencias de poliamidas con extremos reactivos con unas secuencias de poliéteres con extremos reactivos, como, entre otras:

- 5 1) Secuencias de poliamidas con extremos de cadena diaminas con unas secuencias de polioxialquilenos con extremos de cadenas dicarboxílicas.
- 2) Secuencias de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicas con unas secuencias de polioxialquilenos con extremos de cadenas diaminas que se obtienen mediante cianoetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquileno alfa-omega dihidroxiladas alifáticas denominadas polieterdioles.
- 10 3) Secuencias de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicas con unos polieterdioles, los productos que se obtienen siendo, en este caso concreto, unas polieteresteramidas. De manera ventajosa se utilizan estos copolímeros.

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

El poliéter puede ser, por ejemplo, un polietileno glicol (PEG), un polipropileno glicol (PPG) o un politetra metileno glicol (PTMG). Este último también se denomina politetrahidrofurano (PTHF).

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

Los polímeros en bloques de poliamidas y bloques de poliéteres también pueden comprender unas unidades distribuidas de forma aleatoria. Estos polímeros se pueden preparar mediante la reacción simultánea del poliéter y de los precursores de los bloques de poliamidas.

Por ejemplo, se puede hacer reaccionar polieterdiol, un lactamo (o un alfa-omega amino ácido) y un diácido limitador de cadena en presencia de un poco de agua. Se obtiene un polímero que tiene básicamente unos bloques de poliéteres, unos bloques de poliamidas con una longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de forma aleatoria que están distribuidos de forma estadística a lo largo de la cadena de polímero.

Estos polímeros en bloques de poliamidas y bloques de poliéter que proceden de la copolicondensación de secuencias de poliamidas y de poliéteres preparadas con anterioridad o de una reacción en una fase presentan, por ejemplo, unas durezas *shore* D que pueden estar comprendidas entre 20 y 75, y de manera ventajosa entre 30 y 70, y una viscosidad inherente de entre 0,8 y 2,5, medida en el metacresol a 250 °C para una concentración inicial de 0,8 g/100 ml. Los MFI pueden estar comprendidos entre 5 y 50 (235 °C con una carga de 1 kg).

Los bloques de polieterdioles se utilizan o bien tal cual y copolicondensados con unos bloques de poliamidas con extremos carboxílicos, o bien se aminan para transformarlos en poliéter diaminas y se condensan con unos bloques de poliamidas con extremos carboxílicos. También se pueden mezclar con unos precursores de poliamida y un limitador de cadena para hacer que los polímeros en bloques de poliamidas y bloques de poliéteres tengan unas unidades distribuidas de forma estadística.

En las patentes US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 y US 4 332 920 se describen unos polímeros con bloques de poliamidas y poliéteres.

La relación entre la cantidad de copolímero en bloques de poliamida y bloques de poliéter y la cantidad de poliamida está comprendida, en peso, de manera ventajosa entre 10/90 y 60/40. Se pueden citar, por ejemplo, las mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero en bloques de PA 6 y bloques de PTMG y unas mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero en bloques de PA 12 y bloques de PTMG.

Esta poliamida (A) es de manera ventajosa una PA 11 o una PA 12. De manera ventajosa esta poliamida de la capa (1) está plastificada con unos plastificantes habituales como el n-butil benceno sulfonamida (BBSA), los copolímeros que comprenden unos bloques de poliamidas y unos bloques de poliéteres, los EPR y los EPR maleizados.

Por lo que respecta a la capa (1) de mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida, se puede seleccionar la poliamida entre las poliamidas anteriores. Se utiliza de manera ventajosa la PA 6, la PA 6-6 y la PA 6/6-6.

En cuanto a la poliolefina (B) de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida esta puede

estar funcionalizada o no funcionalizada o ser una mezcla de al menos una funcionalizada y/o de al menos una no funcionalizada. Para simplificar, se han descrito a continuación unas poliolefinas funcionalizadas (B1) y unas poliolefinas no funcionalizadas (B2).

5 Una poliolefina no funcionalizada (B2) es tradicionalmente un homo polímero o copolímero de alfa olefinas o de diolefinas como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A título de ejemplo, se pueden citar:

- los homopolímeros y copolímeros del polietileno, en particular LPDE, HDPE, LLPDE (*linear low density polyethylene*, o polietileno de baja densidad lineal), VLDPE (*very low density polyethylene*, o polietileno de muy baja densidad) y el polietileno metaloceno;
- los homopolímeros o copolímeros del propileno;
- 10 - los copolímeros etileno/alfa-olefina como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de etileno-propileno-caucho) y etileno/propileno/dieno (EPDM);
- los copolímeros en bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS);
- 15 - los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como el (met)acrilato de alquilo (por ejemplo acrilato de metilo), o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados como el acetato de vinilo (EVA), la proporción de comonomero pudiendo alcanzar un 40 % en peso.

20 La poliolefina funcionalizada (B1) puede ser un polímero de alfa olefinas con unas unidades reactivas (las funcionalidades); este tipo de unidades reactivas con las funciones ácido, anhídrido o epoxi. A título de ejemplo, se pueden citar las poliolefinas anteriores (B2) injertadas o co- o ter polimerizadas por unos epóxidos insaturados, como el (met) acrilato de glicidilo, o por unos ácidos carboxílicos o las sales o ésteres correspondientes como el ácido (met) acrílico (este pudiendo estar neutralizado por completo o de forma parcial por unos metales como el Zn, etc.) o incluso por unos anhídridos de ácidos carboxílicos como el anhídrido maleico. Una poliolefina funcionalizada es, por ejemplo, una mezcla PE/EPR, cuyo ratio en peso puede variar dentro de unos amplios límites, por ejemplo 25 entre 40/60 y 90/10, dicha mezcla estando co-injertada con un anhídrido, en particular anhídrido maleico, de acuerdo con un porcentaje de injerto por ejemplo de entre un 0,01 y un 5 % en peso.

La poliolefina funcionalizada (B1) se puede seleccionar entre los (co)polímeros siguientes, injertados con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo, en los cuales el porcentaje de injerto es, por ejemplo, de entre un 0,01 y un 5 % en peso:

- 30 - los PE, los PP, los copolímeros del etileno con propileno, buteno, hexeno u octeno que contienen, por ejemplo, entre un 35 y un 80 % en peso de etileno;
- los copolímeros etileno/alfa-olefina como etileno-propileno, los EPR (abreviatura de etileno-propileno-caucho) y etileno/propileno/dieno (EPDM);
- 35 - los copolímeros en bloque estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS);
- los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), que contienen hasta un 40 % en peso de acetato de vinilo;
- los copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta un 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo;
- 40 - los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA) y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta un 40 % en peso de comonomeros.

La poliolefina funcionalizada (B1) también se puede seleccionar entre los copolímeros etileno/propileno mayoritarios de propileno injertados con anhídrido maleico y luego condensados con poliamida (o un oligómero de poliamida) mono aminado (productos descritos en el documento EP-A-0342066).

45 La poliolefina funcionalizada (B1) también puede ser un co- o ter- polímero con al menos las unidades siguientes: (1) etileno, (2) (met)acrilato de alquilo o éster vinílico de ácido carboxílico saturado y (3) anhídrido como anhídrido maleico o ácido (met)acrílico o epoxi como (met)acrilato de glicidilo.

A título de ejemplo de poliolefinas funcionalizadas de este último tipo, se pueden citar los copolímeros siguientes, donde el etileno representa de preferencia al menos un 60 % en peso y donde el ter monómero (la función) 50 representa, por ejemplo, entre un 0,1 y un 10 % en peso del copolímero:

- los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo /ácido (met)acrílico o anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo;
- los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo;
- 55 - los copolímeros de etileno/acetato de vinilo o (met)acrilato de alquilo /ácido (met)acrílico o anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.

En los copolímeros anteriores, el ácido (met)acrílico puede estar salificado con Zn o Li.

El término "(met)acrilato de alquilo" en (B1) o (B2) designa los metacrilatos y los acrilatos de alquilo en C1 a C8, y se puede seleccionar entre el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de iso butilo, el acrilato de etil-2-hexilo, el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de metilo y el metacrilato de etilo.

5 Por otra parte, las poliolefinas ya mencionadas (B1) también pueden estar reticuladas mediante cualquier procedimiento o agente adecuado (diepoxi, diácido, peróxido, etc.); el término poliolefina funcionalizada también comprende las mezclas de las poliolefinas ya mencionadas con un reactivo difuncional, como diácido, dianhídrido, diepoxi, etc., susceptible de reaccionar con estas o las mezclas de al menos dos poliolefinas funcionalizadas que pueden reaccionar entre sí.

10 Los copolímeros mencionados con anterioridad, (B1) y (B2), pueden estar copolimerizados de forma estadística secuenciada y presentar una estructura lineal o ramificada.

El peso molecular, el índice MFI, la densidad de estas poliolefinas también pueden variar dentro de unos amplios límites, lo que el experto en la materia valorará. MFI, abreviatura de *Melt Flow Index*, es el índice de fluidez en estado fundido. Se mide de acuerdo con la norma ASTM 1238.

15 De manera ventajosa, las poliolefinas (B2) no funcionalizadas se seleccionan entre los homopolímeros o copolímeros del polipropileno y cualquier homo polímero del etileno o copolímero del etileno y de un comonómero de tipo alfa olefínico superior como el buteno, el hexeno, el octeno o el 4-metil 1-penteno. Se pueden citar, por ejemplo, los PP, los PE de alta densidad, PE de densidad media, PE de baja densidad lineal, PE de baja densidad, PE de muy baja densidad. Estos polietilenos los conoce el experto en la materia como producidos de acuerdo con un procedimiento « radicalario », de acuerdo con una catálisis de tipo « Ziegler » o, más recientemente, de acuerdo con una catálisis denominada « metaloceno ».

25 De manera ventajosa las poliolefinas funcionalizadas (B1) se seleccionan entre cualquier polímero que comprende unas unidades alfa olefínicas y unas unidades portadoras de funciones reactivas polares como las funciones epoxi, ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. A título de ejemplo de este tipo de polímeros, se pueden citar los ter polímeros del etileno, de acrilato de alquilo y de anhídrido maleico o de metacrilato de glicidilo como los Lotader® de la solicitante o unas poliolefinas injertadas con anhídrido maleico como los Orevac® de la solicitante, así como unos ter polímeros del etileno, de acrilato de alquilo y de ácido (met) acrílico o los terpolímeros etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico. También se pueden citar los homopolímeros o copolímeros del polipropileno injertados con un anhídrido de ácido carboxílico y luego condensados con unas poliamidas o unos oligómeros mono aminados de poliamida.

30 El MFI de (A) y los MFI de (B1) y (B2) se pueden seleccionar en un amplio intervalo, sin embargo se recomienda para facilitar la dispersión de (B) que las viscosidades de (A) y (B) no sean muy diferentes.

35 Para bajas proporciones de (B), por ejemplo entre 10 y 15 partes, resulta suficiente utilizar una poliolefina (B2) no funcionalizada. La proporción de (B2) y (B1) en la fase (B) depende de la cantidad de funciones presentes en (B1) así como de su reactividad. De manera ventajosa, se utilizan unas relaciones en peso (B1)/(B2) que van de 5/35 a 15/25. También se puede utilizar únicamente una mezcla de poliolefinas (B1) para obtener una reticulación.

40 La mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) tiene una matriz poliamida. Habitualmente basta con que la proporción de poliamida de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) sea de al menos un 40 % en peso y de preferencia de entre un 40 y un 75 %, y mejor aun entre un 50 y un 75 % para que haya una matriz poliamida. Es el caso de los tres primeros modos preferentes de la mezcla de poliamida y de poliolefina. En el cuatro modo preferente la fase de poliolefina está reticulada, lo que garantiza que no hay inversión de fase y que se mantiene en una matriz poliamida.

45 De acuerdo con un primer modo preferente de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE) y (ii) una mezcla de un polietileno (C1) y de un polímero (C2) seleccionado entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno, la mezcla (C1) + (C2) estando coinjertada con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

50 De acuerdo con una variante de este primer modo de la invención la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE), (ii) un polímero (C2) seleccionado entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno (C2) estando injertados con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y (iii) un polímero (C'2) seleccionado entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad y los copolímeros del etileno.

De acuerdo con un segundo modo preferente de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida la poliolefina (B) comprende (i) polipropileno y (ii) una poliolefina que resulta de una poliamida (C4) con un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

5 De acuerdo con un tercer modo preferente de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de tipo EVA, LLDPE, VLPDE o metaloceno y (ii) un copolímero etileno - (met)acrilato de alquilo -anhídrido maleico.

10 De acuerdo con un cuarto modo preferente de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida la poliolefina (B) comprende dos polímeros funcionalizados que comprenden al menos un 50 % en moles de unidades de etileno y que pueden reaccionar para formar una fase reticulada. De acuerdo con una variante, la poliamida (A) está seleccionada entre las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero en bloques de PA 6 y bloques de PTMG y las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero en bloques de PA 12 y bloques de PTMG; la relación de las cantidades de copolímero y de poliamida en peso estando comprendida entre 10/90 y 60/40.

15 Por lo que respecta a las capas de ligante (2bis) y (3bis) se define así cualquier producto que permite una buena adhesión entre las capas correspondientes. El ligante se selecciona de manera ventajosa entre las poliolefinas funcionalizadas y las copoliamidas.

A título de ejemplo de ligante a base de poliolefinas funcionalizadas se pueden citar:

- 20 - el polietileno, el polipropileno, los copolímeros del etileno y de al menos una alfa olefina, las mezclas de estos polímeros, todos estos polímeros estando injertados por unos anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, el anhídrido maleico, o las mezclas de estos polímeros injertados y de estos polímeros no injertados;
- 25 - los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado entre (i) los ácidos carboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, (ii) los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, (iii) los ácidos dicarboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, sus hemiésteres, sus anhídridos, (iv) los epóxidos insaturados; estos copolímeros pudiendo estar injertados por unos anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados como el anhídrido maleico o unos epóxidos insaturados como el metacrilato de glicidilo.

30 En cuanto a los ligantes del tipo copoliamidas que se pueden utilizar en la presente invención, estos tienen una temperatura de fusión (norma DIN 53736B) comprendida entre 60 y 200 °C y su viscosidad relativa en solución puede estar comprendida entre 1,3 y 2,2 (norma DIN 53727, disolvente m-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, temperatura 25 °C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología en estado fundido es, de preferencia, similar a la de los materiales de la capa exterior y de la capa interior.

Las copoliamidas proceden, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos de lactamos o de diácidos carboxílicos y diaminas.

35 De acuerdo con un primer tipo las copoliamidas resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamos con entre 6 y 12 átomos de carbono o de un lactamo y de un ácido aminocarboxílico que no tiene el mismo número de átomos de carbono en presencia eventual de un limitador de cadena que puede ser, por ejemplo, una monoamina o una diamina o un monoácido carboxílico o un diácido carboxílico. Entre los limitadores se pueden citar, en particular, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido esteárico, la dodecanodiamina. Las copoliamidas de este último tipo pueden comprender también unas unidades que son unos restos de diaminas y diácidos carboxílicos.

40 A título de ejemplo de ácido dicarboxílico se pueden citar el ácido adípico, el ácido nonanodioico, el ácido sebáico y el ácido dodecanodioico.

A título de ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico se pueden citar el ácido aminocaproico, el ácido aminoundecanoico y el ácido aminododecanoico.

A título de ejemplo de lactamo se pueden citar el caprolactamo y el laurilactamo (2-azaciclotridecanona).

45 De acuerdo con un segundo tipo las copoliamidas resultan de la condensación de al menos un ácido alfa-omega aminocarboxílico (o un lactamo), al menos una diamina y al menos un diácido carboxílico. El ácido alfa omega aminocarboxílico, el lactamo y el diácido carboxílico se pueden seleccionar entre los que se han citado con anterioridad.

La diamina puede ser una diamina alifática ramificada, lineal o cíclica o incluso arílica.

50 A título de ejemplos se pueden citar la hexametilendiamina, la piperazina, la isoforona diamina (IPD), el metil



pentametilendiamina (MPDM), el bis(aminociclohexil) metano (BACM), el bis(3-metil-4 aminociclohexil) metano (BMACM).

Los procedimientos de fabricación de las copoliamidas se conocen de la técnica anterior y estas copoliamidas se pueden fabricar mediante policondensación, por ejemplo en autoclave.

5 De acuerdo con un tercer tipo las copoliamidas son una mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12. Por lo que respecta a la mezcla de copoliamidas 6/12, una comprendiendo en peso más de 6 que de 12 y la otra más de 12 que de 6, la copoliamida 6/12 resulta de la condensación del caprolactamo con el lauril lactamo. Es evidente que "6" designa las unidades derivadas del caprolactamo y "12" designa las unidades derivadas del lauril lactamo. No se saldría del marco de la invención si el caprolactamo se sustituyera en todo o en parte por el ácido aminocaproico, del mismo modo que el lauril lactamo se puede sustituir por el ácido aminododecanoico. Estas copoliamidas pueden comprender otras unidades siempre y cuando se respeten las relaciones de las proporciones de 6 y 12.

De manera ventajosa, la copoliamida rica en 6 comprende entre un 60 y un 90 % en peso de 6 por respectivamente entre un 40 y un 10 % de 12.

15 De manera ventajosa, la copoliamida rica en 12 comprende entre un 60 y un 90 % en peso de 12 por respectivamente entre un 40 y un 10 % de 6.

En cuanto a las proporciones de la copoliamida rica en 6 y de la copoliamida rica en 12 estas pueden ser, en peso, de 40/60 a 60/40, y de preferencia 50/50.

20 Estas mezclas de copoliamidas también pueden comprender hasta 30 partes en peso de otras (co)poliamidas o de poliolefinas injertadas por 100 partes de las copoliamidas ricas en 6 y ricas en 12.

25 Estas copoliamidas tienen una temperatura de fusión (norma DIN 53736B) comprendida entre 60 y 200 °C y su viscosidad relativa en solución puede estar comprendida entre 1,3 y 2,2 (norma DIN 53727), disolvente m-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, temperatura 25 °C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología en estado fundido es de preferencia similar a la de los materiales de las capas adyacentes. Estos productos se fabrican mediante las técnicas habituales de las poliamidas. En las patentes US 4424864, US 4483975, US 4774139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 y US 5254641 se describen algunos de los procedimientos.

Por lo que respecta al copolímero injertado en bloques de poliamidas este se puede obtener mediante la reacción de una poliamida con extremo amina con los restos de un monómero insaturado X fijado mediante injerto o copolimerización sobre un tronco de poliolefina.

30 Este monómero X puede ser, por ejemplo, un epóxido insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. El anhídrido de ácido carboxílico insaturado se puede seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se utiliza de manera ventajosa el anhídrido maleico. No se saldrá del marco de la invención al sustituir todo o parte del anhídrido por un ácido carboxílico insaturado como, por ejemplo, el ácido (met)acrílico. A título de ejemplo de epóxidos insaturados, se pueden citar:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos como el alil glicidiléter, el vinil glicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el (met)acrilato de glicidilo; y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y el endo cisbicyclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

Por lo que respecta al tronco de poliolefina, las poliolefinas pueden ser las poliolefinas no funcionalizadas mencionadas con anterioridad en las mezclas de poliamida (A) y de poliolefina (B).

45 De manera ventajosa los troncos de poliolefina sobre los cuales se unen los restos de X son unos polietilenos injertados por X o unos copolímeros del etileno y de X que se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización radicalaria.

Por lo que respecta a los polietilenos sobre los cuales se injerta X, se entiende por polietileno unos homo- o copolímeros.

A título de comonómeros, se pueden citar:

- las alfa-olefinas, de manera ventajosa las que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono. Se han citado algunos ejemplos con anterioridad. Estas alfa olefinas se pueden utilizar solas o en una mezcla de dos o de más de dos;
- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados como, por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo, los alquilos que pueden tener hasta 24 átomos de carbono, algunos ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son en particular el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo;
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados como, por ejemplo, el acetato o el propionato de vinilo;
- los dienos como, por ejemplo, el 1,4-hexadieno;
- el polietileno puede comprender varios de los comonómeros anteriores.

10 De manera ventajosa el polietileno, que puede ser una mezcla de varios polímeros, comprende a menos un 50 % y de preferencia más de un 75 % (en moles) de etileno, su densidad puede estar comprendida entre 0,86 y 0,98 g/cm<sup>3</sup>. El MFI (índice de viscosidad a 190 °C, 2,16 kg) está comprendido de manera ventajosa entre 5 y 100 g/10 min.

A título de ejemplo de polietilenos, se pueden citar:

- el polietileno de baja densidad (LDPE);
- el polietileno de alta densidad (HDPE);
- el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);
- el polietileno de muy baja densidad (ULDPE);
- el polietileno que se obtiene mediante catálisis metaloceno;
- los elastómeros EPR (etileno - propileno - caucho);
- los elastómeros EPDM (etileno - propileno - dieno);
- las mezclas de polietileno con un EPR o un EPDM;
- los copolímeros etileno-(met)acrilato de alquilo que pueden contener hasta un 60 % en peso de (met)acrilato y, de preferencia, entre un 2 y un 40 %.

El injerto es una operación conocida por sí misma.

25 Por lo que respecta a los copolímeros del etileno y de X, es decir aquellos en los cuales X no está injertado, se trata de los copolímeros del etileno, de X y eventualmente de otro monómero que se puede seleccionar entre los comonómeros que se han citado con anterioridad para los copolímeros del etileno destinados a injertarse.

30 Se utilizan de manera ventajosa los copolímeros etileno-anhídrido maleico y etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico. Estos copolímeros comprenden entre un 0,2 y un 10 % en peso de anhídrido maleico, entre un 0 y un 40 %, y de preferencia entre un 5 y un 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 5 y 100 (190 °C - 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo ya se han descrito con anterioridad. La temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 100 °C.

35 De manera ventajosa hay de promedio al menos 1,3 moles de X por mol de cadena unidos en el tronco de poliolefina y, de preferencia, entre 1,3 y 10, y mejor aun entre 1,3 y 7. El experto en la materia puede determinar con facilidad mediante análisis IRTF el número de estos moles de X.

Por lo que respecta a la poliamida con un extremo amina se entiende por poliamida los productos de condensación:

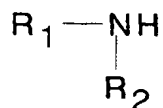
- de uno o varios aminoácidos, como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico de uno o varios lactamos, como el caprolactamo, oenanolactamo y lauril lactamo;
- de una o varias sales o mezclas de diaminas como la hexametileno-diamina, la dodecametilenodiamina, la metaxilenodiamina, el bis-p aminociclohexilmetano y la trimetilhexametileno diamina con unos diácidos, como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico;
- o las mezclas de varios monómeros, lo que conduce a unas copoliamidas.

45 Se pueden utilizar las mezclas de poliamidas o de copoliamidas. Se utilizan de manera ventajosa la PA 6, la PA 11, la PA 12, la copoliamida con unidades 6 y unidades 11 (PA 6/11), la copoliamida con unidades 6 y unidades 12 (PA 6/12), y la copoliamida a base de caprolactamo, de ácido amino-11-undecanoico y de lauril lactamo (PA 6/11/12). La ventaja de las copoliamidas es que, de este modo, se puede seleccionar la temperatura de fusión de los injertos.

De manera ventajosa los injertos son unos homopolímeros o copolímeros formados por restos de caprolactamo, de ácido amino-11-undecanoico o por dodecalactamo, o unas copoliamidas formadas por restos seleccionados entre al menos dos de los tres monómeros anteriores.

50 El grado de polimerización puede variar dentro de unos amplios límites, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida. De aquí en adelante se utilizarán de forma indiferenciada las dos expresiones para los injertos.

Para que la poliamida tenga una terminación monoamina, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula:



en la cual:

- R<sub>1</sub> es el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono;
- 5 - R<sub>2</sub> es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alcenilo lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.

De manera ventajosa la poliamida con extremo amina tiene una masa molar comprendida entre 1.000 y 5.000 g/mol, y de preferencia entre 2.000 y 4.000.

- 10 Los monómeros amino-ácidos o lactamos preferentes para la síntesis del oligómero monoaminado de acuerdo con la invención se seleccionan entre el caprolactamo, el ácido amino-11-undecanoico o el dodecalactamo. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferentes son la laurilamina y la oleilamina.

15 La policondensación que se ha definido con anterioridad se realiza de acuerdo con los procedimientos habitualmente conocidos, por ejemplo a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300 °C, al vacío o en atmósfera inerte, con agitación de la mezcla reactiva. La longitud de cadena media del oligómero está determinada por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o el lactamo y el limitador monofuncional de polimerización. Para el cálculo de la longitud de cadena media, se cuenta de forma habitual una molécula de limitador de cadena por una cadena de oligómero.

20 La adición del oligómero monoaminado de poliamida sobre el tronco de poliolefina que contiene X se realiza mediante la reacción de una función del oligómero con X. De manera ventajosa, X lleva una función anhídrido o ácido, de este modo se crean unos enlaces amidas o imidas.

25 Se realiza la adición del oligómero con extremo amina sobre el tronco de poliolefina que contiene X, de preferencia en estado fundido. De este modo se puede, en una extrusora, mezclar el oligómero y el tronco a una temperatura por lo general comprendida entre 180 y 250 °C. El tiempo de permanencia medio del material fundido dentro de la extrusora puede estar comprendido entre 15 segundos y 5 minutos, y de preferencia entre 1 y 3 minutos. El rendimiento de esta adición se evalúa mediante la extracción selectiva de los oligómeros de poliamida libres, es decir, aquellos que no han reaccionado para formar el copolímero injertado en bloques de poliamidas final.

Las proporciones de tronco de poliolefina que contienen X (abreviado por PO) y de poliamida con extremo amina (abreviado por PA) son tales que: PO/PA es entre 55/45 y 90/120, y de manera ventajosa entre 60/40 y 80/20.

30 La preparación de estas poliamidas con extremo amina, así como su adición sobre un tronco de poliolefina que contiene X, se describe en las patentes US 3976720, US 3963799, US 5342886 y FR 2291225.

Los copolímeros injertados en bloques de poliamidas de la presente invención se caracterizan por una organización nano estructurada con unas láminas de poliamida de un espesor comprendido entre 10 y 50 nanómetros.

35 Por lo que respecta a la variante en la cual la estructura comprende una capa (3) la poliamida de esta capa se puede seleccionar entre la poliamida o las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida de la capa (1). Esta puede ser idéntica o diferente de la capa (1). La poliolefina de esta capa (3) se puede seleccionar entre las poliolefinas funcionalizadas o no que se han citado con anterioridad en la capa (1). Si esta capa (3) es de poliolefina de manera ventajosa es polipropileno.

40 Por lo que respecta de manera más particular al tubo para los circuitos de refrigeración, este puede tener, por ejemplo, un diámetro interior de entre 5 y 100 mm y un espesor de entre 1 y 10 mm. En cuanto al espesor de las capas se tiene de manera ventajosa entre un 30 y un 95 % del espesor total para la capa 1, entre un 5 y un 60 % para la capa 2, entre un 5 y un 30 % para cada capa 2 y 3 bis, entre un 5 y un 40 % para la capa 3, el total siendo de un 40 %.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1**

5 Se mezcla un terpolímero etileno-acrilato de butilo-anhídrido maleico que contiene en peso entre un 5 y un 7 % de acrilato y entre un 2,8 y un 3,4 % de anhídrido maleico con un índice de fusión igual a 6 g/10 min (con una carga de 2,16 kg / 190 °C) en una extrusora de doble husillo co-rotativa Leistritz® equipada con varias zonas de mezclado, que tiene un perfil de temperatura entre 180 y 220 °C, con una PA 11 de masa molecular de 2.500 g/mol con terminación amina, sintetizada de acuerdo con el método que se describe en la patente US 5342886. Este terpolímero contiene como promedio entre 1 y 3 anhídridos por cadena. Las proporciones que se introducen en la extrusionadora son tales que la relación entre poliolefina del tronco / poliamida con terminación amina es, en peso, de 80/20.

10 Se han realizado, por lo tanto, unas placas mediante su compresión en prensa ENERPAC® de acuerdo con las siguientes condiciones:

- Antes de cada compresión, se colocan los gránulos ~10 minutos dentro de una estufa a 100 °C.

15 Se han realizado 3 placas de esta muestra, cada placa ha necesitado al menos dos pasadas (para retirar todas las burbujas) con, entre cada prensado, un corte (en 4), un recocado en estufa (100 °C) y una yuxtaposición de los trozos.

Todas las muestras se han separado, por lo tanto, en 2:

- una 1º parte (referencia) para determinar las propiedades antes de su envejecimiento;
- una 2ª parte para determinar las propiedades después de 1.000 horas a 130 °C en una mezcla de agua/glicol (50/50).

20 De este modo, se ha colocado la segunda parte de las muestras en un reactor autoclave de tipo “bomba” capaz de soportar la presión que contiene una mezcla 50/50 en masa de agua y de etileno glicol, y este reactor también se ha colocado en una estufa a 130 °C.

Fluencia:

25 Antes de realizar las pruebas de fluencia (norma ISO 899), es necesario acondicionar los productos con el fin de obtener unas muestras “Tipo IFC” (abreviatura de Instituto Francés del Caucho), por lo tanto se han cortado estas pruebas en las placas. Las pruebas de fluencia consisten en imponer una tensión constante a un material a una temperatura dada, y en seguir su deformación en el tiempo. La tensión inicial (fuerza constante) es proporcional a la superficie de la sección central de la muestra. A continuación, tras 15 minutos, se recupera la muestra y se mide el alargamiento con respecto a la longitud de referencia inicial después de su enfriamiento y de este modo se obtiene  
30 la deformación por fluencia.

Tensión de rotura, alargamiento de rotura y módulo de elasticidad:

Para estas mediciones la máquina de Tracción/Compresión que se utiliza es una “MTS Systems DY 21 B nº. 525”, la norma tiene la referencia “ISO 527-2” y las muestras son “Tipo 5A” (cortadas en las placas). Las mediciones se han realizado con una velocidad de extracción de 100 mm/min.

35 Resultados:

Se ha medido, por lo tanto, la fluencia de nuestras pruebas (antes y después del envejecimiento) a 120 °C a 2 bar de tensión:

Fluencia		
Acondicionamiento	Referencia	1.000 h a 130 °C en agua/glicol
Alargamiento tras de 15 min a 120 °C a 2 bar	0 %	0 %

Las pruebas tras el envejecimiento dan las mismas características en fluencia que la base.

Cada muestra se ha probado también sometida a tracción con el fin de medir la tensión y el alargamiento de rotura,

## ES 2 391 950 T3

así como el modulo de elasticidad. Los resultados figuran en la siguiente tabla:

Tracción	Tensión máx.	Tensión de rotura	Alargamiento de rotura	Módulo de elasticidad
	MPa	MPa	%	MPa
Referencia	16,3	16,1	313	24,3
Tras el envejecimiento en el glicol	19,5	19,3	302	23,8

**REIVINDICACIONES**

1. Estructura multicapa a base de poliamidas y copolímeros injertados en bloques de poliamida que comprende, en este orden:

- 5 a) una primera capa (1) formada por una poliamida (A) o bien por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz poliamida;  
b) eventualmente una capa (2 bis) de ligante;  
c) una capa (2) formada por un copolímero injertado en bloques de poliamida formado por un tronco de poliolefina y por al menos un injerto de poliamida en el cual:

- 10 • los injertos están unidos al tronco mediante los restos de un monómero insaturado (X) con una función capaz de reaccionar con una poliamida con un extremo amina;  
• los restos del monómero insaturado (X) están fijados sobre el tronco mediante injerto o copolimerización desde su doble enlace,

las capas (1), (2 bis) y (2) siendo sucesivas y adhiriéndose entre por en su zona de contacto respectiva.

15 2. Estructura de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una capa (3) de poliamida o de poliolefina, esta capa estando dispuesta en el lado de la capa (2), y una capa eventual de ligante (3 bis) estando dispuesta entre la capa (2) y la capa (3).

3. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la poliolefina de la capa (2) es un copolímero de etileno y de un (met)acrilato de alquilo.

4. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual X es un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

20 5. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual el tronco de poliolefina que contiene X está seleccionado entre los copolímeros etileno-anhídrido maleico y etileno- (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico.

6. Depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos formados por la estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

25 7. Depósitos, contenedores, botellas, películas multicapa y tubos de acuerdo con la reivindicación 6 en los cuales la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se almacena o se transporta.

30 8. Tubos para los circuitos de refrigeración de los motores de combustión interna formados por la estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en los cuales la capa (2) de copolímeros injertados en bloques de poliamidas o la capa (3) forma la capa interior en contacto con el fluido que se transporta.