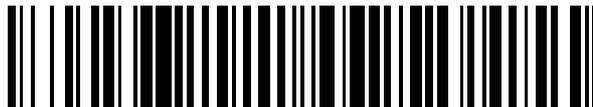


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 814**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2010 E 10002658 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2365033**

54 Título: **Masa de moldeo de poliamida modificada para resistencia al impacto así como recipiente formado a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2013

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)
Reichenauerstrasse
7013 Domat/Ems, CH**

72 Inventor/es:

**PFLEGHAR, MARK DIPL.-ING;
ZASCHKE, GERHARD DIPL.-ING;
TREUTLEIN, ROLAND DIPL.-ING y
PRESENZ, ULRICH DR. RER. NAT.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 429 814 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

Masa de moldeo de poliamida modificada para resistencia al impacto así como recipiente formado a partir de la misma

- 5 La presente invención se refiere a una masa de moldeo de poliamida modificada al impacto que es particularmente adecuada para la producción de recipientes con una buena barrera para oxígeno y resistencia al impacto en frío. Además, la presente invención se refiere a recipientes que están producidos a partir de la masa de moldeo de poliamida termoplástica. Particularmente, a partir de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención se pueden producir recipientes de almacenamiento o transporte para productos químicos industriales, productos agroquímicos, la industria cosmética, industria farmacéutica o industria alimentaria.
- 10 Las masas de moldeo de poliamida modificadas que son adecuadas para la producción de contenedores ya son conocidas por el estado de la técnica. De este modo, el documento EP 1 752 492 se refiere a una composición termoplástica de resina de barrera para combustible que, además de una poliamida, una poliolefina modificada o un copolímero de estireno está compuesta esencialmente de una poliolefina.
- 15 El documento EP 1 942 296 desvela una conducción hidráulica multicapa con una capa de una combinación de poliamida 610 como componente principal, una poliamida amorfa o microcristalina basada en MXDA o PXDA y un modificador al impacto.
- El gran contenido de poliolefinas o de poliamida 610 en tales composiciones de resina, no obstante, causa una reducida barrera para oxígeno y además tiene un efecto, en el caso de la poliolefina, desventajoso sobre la resistencia a impacto de probeta entallada y el resultado de los ensayos de Gelboflex de las resinas.
- 20 En este sentido, es objetivo de la presente invención facilitar una composición de poliamida que presente excelentes propiedades de barrera para oxígeno y que posea buenas propiedades mecánicas.
- Este objetivo se consigue, con respecto a la masa de moldeo, con las características de la reivindicación 1. Además, de acuerdo con la invención se indica un recipiente cuyas características están reproducidas en la reivindicación 9. Con la reivindicación 14 se indican posibilidades de uso de los recipientes de acuerdo con la invención.
- 25 De acuerdo con la invención, por tanto, se facilita una masa de moldeo de poliamida termoplástica que
- a) contiene del 71 al 89 % en peso de una copoliamida MXD6/MXDI, siendo la parte molar de ácido isoftálico, con respecto a la totalidad de los diácidos ácido isoftálico y ácido adípico, del 1 al 30 % en moles,
 - b) del 11 al 29 % en peso de al menos un elastómero de copoliolefina modificado con ácido o al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliolefina así como
 - 30 c) del 0 al 8 % en peso de aditivos,
- no estando contenidos, además de los copolímeros a) y b), otros polímeros y/o copolímeros y sumándose los componentes a) a c) hasta dar el 100 % en peso.
- 35 La masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención, por tanto, está compuesta esencialmente de una matriz de copoliamida MXD6/MXDI, en la que está introducido mediante preparación un elastómero de copoliolefina modificado con ácido o una combinación de varios elastómeros de copoliolefina. Por los aditivos, de acuerdo con la invención, no se entienden otros polímeros.
- En el caso de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención se trata de una masa de moldeo de poliamida modificada al impacto para la producción de recipientes resistentes al impacto en frío con una excelente barrera para oxígeno.
- 40 Sorprendentemente, se pudo mostrar que la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención presenta una reducida permeabilidad a vapor de agua y una gran barrera para disolvente, por ejemplo, frente a *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido o xileno.
- Además, sorprendentemente se encontró que el material de barrera, a pesar de la modificación con el elastómero de copoliolefina, que en sí presenta una mala barrera para oxígeno, conserva prácticamente sin cambios su efecto de barrera y que, además, los recipientes producidos a partir de esto resisten el ensayo de caída desde al menos 1,8 m de altura, es decir, que también muestran una excelente estabilidad mecánica.
- 45 Para la preparación de la masa de moldeo de poliamida se mezcla el elastómero de copoliolefina modificado con la copoliamida hasta dar una combinación seca. Esta combinación seca se puede extruir para la homogeneización posterior y procesarse después o procesarse directamente. Preferentemente, en primer lugar se extruye la combinación seca y después se procesa.
- 50 Por la combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliolefina se ha de entender una mezcla de

- 5 los componentes copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-but-1-eno, copolímero de propileno-but-1-eno, polietileno y/o polipropileno. La mezcla se homogeniza en la masa fundida, a este respecto se realiza también la modificación con ácido mediante injerto, de tal manera que el grado de modificación es del 0,3 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,4 al 1,2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,4 al 1,0 % en peso, con respecto a la mezcla.
- Si se usa la mezcla de los elastómeros de copoliolefina como combinación seca, es decir, sin homogeneización en la masa fundida, entonces al menos una parte de los componentes ya se ha modificado con ácido, por ejemplo, en tal alcance que el grado de modificación de toda la combinación seca es del 0,3 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,4 al 1,2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,4 al 1,0 % en peso. Eventualmente, una combinación seca de este tipo además se puede homogeneizar adicionalmente en la masa fundida.
- 10 La selección de la masa de moldeo de poliamida se realiza, debido a la barrera para oxígeno (sobre todo con una elevada humedad del aire), el valor de Gelboflex y el impacto en probeta entallada (sobre todo a baja temperatura). Como criterio para la resistencia se considera además también el alargamiento a la rotura. De este modo, la masa de moldeo de acuerdo con la invención se puede adaptar o ajustar de forma óptima a las condiciones externas existentes o a los requisitos teóricos.
- 15 En una forma de realización preferente se pueden añadir a la composición de poliamida del 0,2 al 4 % en peso de aditivos. A este respecto, más preferentemente la cantidad de cada aditivo individual asciende como máximo al 3 % en peso.
- 20 El aditivo está seleccionado preferentemente del grupo compuesto por estabilizantes inorgánicos, estabilizantes orgánicos, lubricantes, colorantes y marcadores, pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos, antiestáticos, aditivos de conductividad, hollín, grafito, nanotubos de carbono, iluminadores ópticos, mediadores de compatibilidad de bajo peso molecular, cargas con forma de partículas, particularmente cargas a nanoescala tales como, por ejemplo, minerales con un tamaño de partícula de como máximo 100 nm o filosilicatos naturales o sintéticos, no modificados o modificados, o mezclas de los mismos.
- 25 Como estabilizantes o agentes de protección contra el envejecimiento se pueden usar en las composiciones de poliamida de acuerdo con la invención, por ejemplo antioxidantes, antiozonantes, fotoprotectores, estabilizantes a UV, absorbedores de UV o bloqueantes de UV.
- 30 Las cargas en forma de partículas se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por minerales, talco, mica, dolomita, silicatos, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, vidrio molido, copos de vidrio, fibras de carbono molidas, carbonato de calcio molido o precipitado, cal, feldespato, sulfato de bario, bolas de vidrio, bolas de vidrio huecas, cargas de silicato de bola hueca, silicatos estratificados sintéticos, silicatos estratificados naturales y mezclas de los mismos.
- 35 Las cargas en forma de partículas pueden estar tratadas en la superficie. Esto puede ocurrir con un sistema adecuado de acabado o de adherente. Para esto se pueden usar, por ejemplo, sistemas basados en ácidos grasos, ceras, silanos, titanatos, poliamidas, uretanos, polihidroxiéteres, epóxidos, níquel o combinaciones o mezclas de los mismos.
- 40 Como filosilicatos se pueden usar en las composiciones de poliamida de acuerdo con la invención, por ejemplo, caolines, serpentinas, talco, mica, vermiculita, muscovita, illita, esmectita, saponita, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de los mismos. Los silicatos estratificados pueden estar tratados en la superficie (modificados), sin embargo, también no estar tratados (no modificados).
- Como antiestáticos y/o aditivos de conductividad se pueden usar en las composiciones de poliamida de acuerdo con la invención, por ejemplo, hollín y/o nanotubos de carbono, también denominados nanofibrillas de carbono.
- El uso de hollín puede servir, por ejemplo, para la coloración en negro de las composiciones de poliamida.
- 45 Una forma de realización preferente de la masa de moldeo de poliamida termoplástica prevé que la parte molar de ácido isoftálico en la copoliamida MXD6/MXD1, con respecto a la totalidad de los diácidos ácido isoftálico y ácido adípico, sea del 1 al 20 % en moles, preferentemente del 2 al 15 % en moles, de forma particularmente preferente del 2 al 12 % en moles. Además, se prefiere que el al menos un elastómero de copoliolefina modificado con ácido o la al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliolefina esté compuesto de unidades monoméricas que están seleccionadas del grupo compuesto por etileno d), propileno e) y but-1-eno f), usándose preferentemente los monómeros que se han mencionado anteriormente en las siguientes partes molares:
- 50 d) etileno: 65-90 % en moles, preferentemente 65-87 % en moles, de forma particularmente preferente 71-84 % en moles,
- e) propileno: 8-33 % en moles, preferentemente 10-25 % en moles, de forma particularmente preferente 12-20 % en moles así como

f) but-1-eno: 2-25 % en moles, preferentemente 3-20 % en moles, de forma particularmente preferente 4-15 % en moles, de forma muy particularmente preferente 4-9 % en moles y sumándose los componentes d) a f) hasta dar el 100 % en moles.

5 De acuerdo con esta forma de realización, por tanto, puede estar previsto que el elastómero de copoliiolefina contenga los monómeros d) a f) mencionados en las partes molares preferentes indicadas, sin embargo, también está comprendida la posibilidad de que se mezclen varios elastómeros de copoliiolefina que contienen, respectivamente, dos de los monómeros d) a f), es decir, d) y e), d) y f) o e) y f), de tal manera que en la mezcla están presentes los monómeros d) a f) en las partes molares preferentes. De forma particularmente preferente, la mezcla está compuesta de un elastómero de copoliiolefina de los monómeros d) y e) y un elastómero de copoliiolefina de los monómeros d) y f), de tal manera que en la mezcla están presentes los monómeros d) a f) en las partes molares preferentes.

15 Además, es ventajoso que la modificación con ácido del elastómero de copoliiolefina o de la combinación de varios elastómeros de copoliiolefina se realice mediante injerto con ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente un derivado de ácido carboxílico seleccionado del grupo compuesto por ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, particularmente con un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-etilacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido aconítico, ácido tetrahidroftálico y/o ácido butenilsuccínico, es decir, que el elastómero de copoliiolefina contenga en la molécula ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados injertados. Las condiciones en las que se desarrolla el injerto del elastómero de copoliiolefina son suficientemente conocidas por el experto.

20 A este respecto, los grados de modificación ventajosos, es decir, las partes en peso de los ácidos carboxílicos insaturados y/o de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados en el elastómero de copoliiolefina o en la combinación de varios elastómeros de copoliiolefina se encuentran en del 0,3 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,4 al 1,2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,4 al 1,0 % en peso.

25 Una forma de realización particularmente preferente de la invención prevé que la viscosidad relativa de la copoliamida MXD6/MSDI, medida en una solución de *m*-cresol al 0,5 % en peso a 20 °C, sea de 1,40 a 1,80, preferentemente de 1,46 a 1,73, de forma particularmente preferente de 1,51 a 1,69, de forma muy particularmente preferente de 1,53 a 1,66.

30 Preferentemente, la copoliamida MXD6/MSDI posee como máximo 70 mequiv/kg, de forma particularmente preferente de 5 a 50 mequiv/kg, de forma muy particularmente preferente de 10 a 29 mequiv/kg de grupos terminales amino. Preferentemente se combina una copoliamida MXD6/MSDI con 5 a 50 mequiv/kg de grupos terminales amino con elastómeros de copoliiolefina o una combinación de varios elastómeros de copoliiolefina con un grado de modificación del 0,4 al 1,2 % en peso.

35 De forma particularmente preferente se combina una copoliamida MXD6/MSDI con 10 a 29 mequiv/kg de grupos terminales amino con elastómeros de copoliiolefina o una combinación de varios elastómeros de copoliiolefina con un grado de modificación del 0,4 al 1,0 % en peso.

Se pueden conseguir propiedades mecánicas particularmente buenas cuando

a) la parte en peso de la copoliamida en la masa de moldeo de poliamida es del 73 al 87 % en peso, preferentemente del 75 al 85 % en peso, de forma particularmente preferente del 77 al 83 y/o

40 b) la parte en peso del al menos un elastómero de copoliiolefina modificado con ácido en la masa de moldeo de poliamida o de la al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina en la masa de moldeo de poliamida es del 13 al 27 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 17 al 23 % en peso.

45 La masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención se caracteriza particularmente porque, aparte de los copolímeros a) y b), no están contenidos otros polímeros y/o copolímeros.

La masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención no es transparente.

En una forma de realización alternativa, la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención está compuesta de los constituyentes a) a c), no entendiéndose por c) de acuerdo con la invención otros polímeros.

50 Para la preparación de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención, los componentes a) y b), eventualmente los componentes a) a c), se mezclan en el estado en forma de masa fundida. Esto ocurre en máquinas de preparación habituales tales como, por ejemplo, extrusoras de uno o dos husillos o amasadoras de tornillo sin fin. A este respecto, los componentes se dosifican individualmente en la entrada o se suministran en forma de una combinación seca.

Para la preparación de la combinación seca, los granulados secados y eventualmente otros aditivos (sustancias

adicionales) se mezclan. Esta mezcla se homogeniza mediante una mezcladora de movimiento asimétrico, mezcladora de rueda excéntrica o secadora de movimiento asimétrico durante 10 a 40 minutos. Para evitar la absorción de humedad, esto puede realizarse con un gas protector secado.

5 La preparación se realiza con temperaturas de cilindro ajustadas de 220 a 300 °C y una temperatura ajustada de la zona de entrada de 70 a 120 °C. Delante de la tobera se puede aplicar un vacío o se puede desgasificar atmosféricamente. La masa fundida se descarga en forma extruida, se enfría en un baño de agua a de 10 a 80 °C y a continuación se granula. El granulado se seca durante 10 a 24 horas a de 80 a 120 °C con nitrógeno o al vacío hasta un contenido de agua por debajo del 0,1 % en peso, preferentemente por debajo del 0,05 % en peso.

10 De acuerdo con la invención se facilita también un recipiente multicapa opaco, en el que al menos una capa está producida a partir de una masa de moldeo de acuerdo con la invención, descrita anteriormente. En el caso de esta capa se puede tratar de una capa intermedia o de la capa interna. En el recipiente pueden estar contenidas también varias capas de masa de moldeo de poliamida. Preferentemente, la capa de masa de moldeo de poliamida forma la capa más interna del recipiente, es decir, la capa que delimita directamente el espacio interno del recipiente. Por tanto, la capa interna está en contacto directo con el producto llenador. El tipo preferente de este recipiente, por tanto, es por ejemplo un depósito, barril, bidón, botella o tubo o similares. Preferentemente se trata de recipientes rígidos. Con respecto a sus dimensiones geométricas, el recipiente no está limitado, de tal manera se incluyen en el término "recipiente" de acuerdo con la invención, por ejemplo, bidones, tanques o recipientes similares que se pueden cerrar, sin embargo, también tubos.

Preferentemente, el recipiente posee de tres a siete capas.

20 Preferentemente, el recipiente posee al menos una capa de una poliolefina.

El término poliolefina comprende, en este contexto, además de homopoliolefinas también copoliolefinas, poliolefinas injertadas, copoliolefinas injertadas, ionómeros y copolímeros de olefinas con ácido acrílico, derivados de ácido acrílico (por ejemplo, ácido metacrílico, acrilonitrilo, éster metílico de ácido metacrílico, éster butílico de ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo), acetato de vinilo, anhídrido de ácido maleico, otras olefinas y/o estireno.

25 Los grosores de capa preferentes de la al menos una capa del recipiente, que está producida a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, a este respecto son de 15 a 800 μm , preferentemente de 20 a 500 μm , de forma particularmente preferente de 25 a 250 μm , de forma muy particularmente preferente de 30 a 150 μm .

30 Gracias al uso de la masa de moldeo de acuerdo con la invención para la producción de al menos una capa del recipiente se pueden otorgar al recipiente, sorprendentemente, al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas al igual que una barrera para oxígeno muy buena.

A este respecto, los espesores de pared preferentes del recipiente, es decir, la totalidad de todas las capas de las que está formado el recipiente son de 500 μm a 10 mm, preferentemente de 600 μm a 6 mm, de forma particularmente preferente de 700 μm a 3 mm.

35 Con respecto a los recipientes de acuerdo con la invención, en cuanto a la cabida no existe ningún límite preferente particular, sin embargo, los efectos ventajosos que se han discutido anteriormente se ponen de manifiesto particularmente con una cabida de 0,5 a 220 l, preferentemente de 0,5 a 80 l, más preferentemente de 0,75 a 20 l, de forma particularmente preferente de 1 a 5 l.

40 En recipientes con un volumen de 1 a 5 l, el espesor de pared es preferentemente de 700 μm a 2,5 mm, de forma particularmente preferente de 900 μm a 1,8 mm. El grosor de capa de la al menos una capa que está producida a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, en estos recipientes, es preferentemente de 25 μm a 250 μm , de forma particularmente preferente de 35 μm a 120 μm .

45 En el caso de recipientes con un volumen de 80 a 220 l, el espesor de pared preferentemente es de 2,5 mm a 10 mm, de forma particularmente preferente de 2,5 mm a 6 mm. El grosor de capa de la al menos una capa que está producida a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, en estos recipientes, preferentemente es de 80 μm a 800 μm , de forma particularmente preferente de 80 μm a 400 μm .

50 El espesor de pared, es decir, la totalidad de todas las capas de las cuales está formado el recipiente y el grosor de capa de la al menos una capa que está producida a partir de la composición de moldeo de acuerdo con la invención, se mide en un corte a través del recipiente a media altura y, de hecho, en cuatro puntos que están alejados entre sí respectivamente 90°. En el caso de recipientes angulosos, estos cuatro puntos se encuentran preferentemente en el centro de las superficies laterales. El espesor de pared se puede determinar en estos puntos directamente o mediante un corte de microtomo. El grosor de capa de la al menos una capa que está producida a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención se determina mediante un corte de microtomo. La medición se realiza en tres recipientes. En el caso de los valores indicados se trata de la media aritmética de estos 12 valores de medición.

Son ejemplos de la estructura de capas de un recipiente:

55

Recipiente de 3 capas:

PO/HV/PA
PO+regranulado/HV/PA

Recipiente de 4 capas:

5 PO/regranulado/HV/PA
PO/PO+regranulado/HV/PA

Recipiente de 5 capas:

PO/regranulado/PO/HV/PA
PO/HV/PA/HV/PO

10 Recipiente de 6 capas:

PO/regranulado/HV/PA/HV/PO
PO/regranulado/HV/PA/HV/PO

Recipiente de 7 capas:

15 PO/HV/PA/HV/PO/HV/PA
PO/PO+regranulado/HV/PA/HV/PO+regranulado/PO
PO/regranulado/HV/PA/HV/regranulado/PO
PO poliolefina
HV adherente
PA masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención

20 Entre una capa de poliolefina y una capa de poliamida se usa preferentemente siempre una capa de adherente. Como adherentes sirven, a este respecto, los adherentes o concentrados de adherente disponibles en el mercado. En el caso de recipientes de hasta 20 l se puede introducir mediante mezcla el adherente también en la capa de poliolefina, siendo entonces su parte en esta capa del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso.

25 Cada capa de poliolefina que se encuentra en el exterior o que está incluida puede contener regranulado y, de hecho, hasta el 70 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 40 % en peso. A este respecto, por regranulado se han de entender los restos del material que se producen durante la producción del recipiente, tales como, por ejemplo, material de partida, rodajas o recipientes malogrados, que se trituran antes de la adición. El regranulado se puede usar también como capa propia.

30 Los recipientes de acuerdo con la invención se caracterizan por una estabilidad mecánica extremadamente alta, lo que se explicará mediante un experimento de ensayo. Para ello, el recipiente de acuerdo con la invención se llena con una mezcla de etilenglicol-agua en una proporción de volumen de 1:2 y se almacena de 24 h a 48 h a -20 °C. Los recipientes de acuerdo con la invención, que están llenos con una mezcla de disolvente de este tipo y atemperados, sin embargo, sorprendentemente no se rompen con una caída desde 1,8 m, preferentemente desde 2,0 m, de forma particularmente preferente desde 2,2 m.

35 Son fines de uso de los recipientes de acuerdo con la invención, particularmente, la producción de recipientes para productos agroquímicos (por ejemplo, herbicidas, pesticidas, fungicidas, fertilizantes), productos químicos industriales, productos precursores e intermedios industriales, productos precursores o artículos cosméticos (por ejemplo, disolvente, soluciones de aromas, rímel, esmalte de uñas), productos precursores o artículos farmacéuticos y/o productos precursores para la industria alimentaria (por ejemplo, saporíferos, aditivos).

40 En el caso de los productos agroquímicos se trata de recipientes para el consumidor final. En el caso de los productos químicos industriales, de recipientes para el consumidor final y el ámbito de empresa a empresa. En los otros usos, de recipientes para el ámbito de empresa a empresa.

45 La aplicación preferente de las masas de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención son recipientes (recipientes EBM o ISBM) producidos mediante moldeo por extrusión y soplado o moldeo por proyección con soplado y distensión con un volumen de 0,5 l a 220 l. A este respecto, la capa de masa de moldeo de poliamida se puede usar como capa intermedia o capa interna. Pueden estar contenidas también varias capas de masa de moldeo de poliamida.

50 Se producen recipientes con un volumen de 0,5 l a 20 l mediante moldeo por extrusión y soplado o moldeo por proyección con soplado y distensión. Se fabrican recipientes de mayor tamaño preferentemente mediante moldeo por extrusión y soplado.

La elaborabilidad hasta dar láminas planas y sus propiedades son muy relevantes para la aplicación de las masas de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención, ya que la al menos una capa de la masa de moldeo de

poliamida de acuerdo con la invención en el recipiente, dependiendo del tamaño de recipiente, puede alcanzar solo un grosor de lámina.

5 Las propiedades ventajosas asociadas con la masa de moldeo de acuerdo con la invención se aclaran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, sin limitar la invención a los mismos. Los compuestos usados en las Tablas 2 a 6 están indicados en la siguiente Tabla 1.

La permeabilidad a vapor de agua de la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1, 2 y 4 asciende (medida en láminas planas del grosor 50 μm a 23 $^{\circ}\text{C}$ y el 85 % de humedad relativa) a:

Ejemplo 1	6,5	$\text{g/m}^2 \text{ d}$
Ejemplo 2	6,4	$\text{g/m}^2 \text{ d}$
Ejemplo 4	6,7	$\text{g/m}^2 \text{ d}$

Para examinar las masas de moldeo de poliamida se usan las siguientes especificaciones de medición.

Viscosidad relativa

10 ISO 307
Solución de *m*-cresol al 0,5 % en peso
o para PA 6 solución al 1,0 % en peso en ácido sulfúrico al 96 %
Temperatura 20 $^{\circ}\text{C}$
Cálculo de la viscosidad relativa (VR) según $\text{VR} = t/t_0$ basándose en la sección 11 de la norma.

15 Punto de fusión

Norma ISO 11357-1/-2
Granulado
La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de 20 K/min.
Como punto de fusión se indicó la temperatura en el máximo de pico.

20 Determinación de grupos terminales amino

Para la determinación de los grupos terminales amino se disuelve la poliamida en *m*-cresol en caliente y se mezcla con isopropanol. El contenido de grupos terminales amino se establece mediante titulación potenciométrica con ácido perclórico.

Módulo de elasticidad de tracción:

25 ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min
Barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 $^{\circ}\text{C}$

Alargamiento a la rotura:

30 ISO 527 con una velocidad de tracción de 50 mm/min
Barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 $^{\circ}\text{C}$

Resistencia a impacto según Charpy:

35 ISO 179/*eU
Barra de examen ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 $^{\circ}\text{C}$ o -30 $^{\circ}\text{C}$
*1 = no instrumentado, 2 = instrumentado

Resistencia a impacto de probeta entallada según Charpy:

ISO 179/*eA
Barra de examen ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 $^{\circ}\text{C}$ o -30 $^{\circ}\text{C}$
*1 = no instrumentado, 2 = instrumentado

40 Medición de barrera para oxígeno

ASTM D 3985-5
Lámina plana, grosor 50 μm
Temperatura y humedad relativa correspondientes a la indicación en las tablas

45 Aparato de medición Mocon OX-Tran 2/20 de la empresa Mocon. La calibración del aparato de medición se lleva a cabo con una lámina de calibración de poliéster "Juliett" con 0,95 mil (24,13 μm) de grosor de la empresa Mocon.

La medición se realiza en el procedimiento de gas portador.

Determinación de la permeabilidad al vapor de agua

DIN 53122-1

5 Lámina plana, grosor 50 μm , diámetro aproximadamente 90 cm clima de examen 23 °C, 85 % de humedad relativa del aire. Un platillo de aluminio que está cargado con aproximadamente 150 g de gel de sílice como absorbente se cierra por la muestra mediante un anillo afianzador enroscado y se introduce en el desecador. El volumen de vapor de agua que atraviesa el área de ensayo de la superficie de la muestra y que es absorbido por el absorbente se determina a partir del aumento de masa del platillo pesado cada 24 horas. El aumento de masa se sigue a lo largo de 28 días.

10 Ensayo de Gelboflex

ASTM F 392

Lámina plana, DIN A4, grosor 50 μm

Carrera 155 mm

Ángulo de torsión 440°

15 Velocidad 45 ciclos/min

Temperatura 23 °C

20 Aparato de medición Gelbo Flex Tester Modelo G0002 de la empresa IDM Instruments. La medición se realiza a 900 ciclos. Para el recuento de los orificios producidos en la lámina se pone la lámina flexionada sobre un papel de filtro y se fijan ambos con un bastidor sobre una placa perforada. La placa perforada se expone a un vacío de chorro de agua y a continuación se distribuye sobre la lámina tinta con una esponja o un pincel. Los orificios se hacen visibles como marcas de color sobre el papel de filtro y se pueden recontar. La cantidad de los orificios se indica por m^2 . El valor indicado en las tablas representa el valor medio aritmética de 5 mediciones.

Ensayo de caída

ADR/RDI 2009 Sección 6.1

25 Botella de 3 capas con los siguientes grosores de capa desde el exterior hacia el interior 1350/40/65 μm y un volumen de 1 l de producto llenador agua/etilenglicol 2/1

Temperatura -20 °C

30 Las botellas (10 piezas por altura de caída) se almacenan de 24 a 48 h a -18 °C y se comprueban directamente después de la extracción. Para resistir la altura de caída, las 10 botellas tienen que ser todavía estancas después del ensayo.

Determinación de la barrera para disolvente

Botella de 3 capas con los siguientes grosores de capa desde el exterior hacia el interior 1350/40/65 μm y un volumen de 1 l de producto llenador *N*-metilpirrolidona

Temperatura 40 °C

35 Duración de almacenamiento 60 días

El almacenamiento se realiza en un horno de secado de aire en circulación en un espacio bien ventilado. Se examinan respectivamente 5 botellas. Se determina la pérdida de peso después de 30, 40, 50 y 60 días.

40 Las probetas para los exámenes de tracción e impacto se produjeron en una máquina de moldeo por inyección de la empresa Arburg, modelo Allrounder 420 C 1000-250. A este respecto se usaron temperaturas de cilindro ascendentes de 265 °C a 285 °C. La temperatura de moldeo ascendió a 80 °C. Las probetas se usaron en el estado seco, para esto se almacenaron después del moldeo por inyección al menos 48 h a temperatura ambiente en un entorno seco, es decir, sobre gel de sílice.

45 La producción de la lámina plana (grosor 50 μm) se realizó en una instalación de lámina plana Collin con un tornillo sin fin de 3 zonas (diámetro 30 mm) a temperaturas de cilindro de 240 a 260 °C y una temperatura de cabezal y tobera de respectivamente 260 °C. La temperatura de cilindro de refrigeración ascendió a 15 °C con una anchura de herramienta de 300 mm y una dimensión de hendidura de salida de herramienta de 0,7 mm. Las láminas planas de 50 μm de grosor son translúcidas.

50 La producción de las botellas de 3 capas se realizó en una instalación de soplado de doble estación Bekum con tres extrusoras. En la extrusora se ajustó para la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención temperaturas de cilindro de 245/255/255 °C y una temperatura de tobera 245 °C. Para el procesamiento de la PA 6 modificada al impacto se usaron temperaturas de cilindro de 245/245/245 °C y una temperatura de tobera de 235 °C. Las otras extrusoras se hicieron funcionar correspondientemente a las recomendaciones de los fabricantes de material. La temperatura de moldeo ascendió a 20 °C. El peso de la botella ascendió a 105 g.

Estructura de capas de la botella:

capa externa/HV/capa interna
con los siguientes grosores de capa 1350/40/65 μm .

5 Como capa externa se usó una mezcla de HDPE (65 % en peso) y un regranulado (35 % en peso) o HDPE en solitario (100 % en peso).

Como capa interna se usó la masa de moldeo de poliamida de acuerdo con la invención del Ejemplo N° 2, una poliamida 6 modificada al impacto o EVOH.

10 HDPE: Tipo de HDPE B5823 de Sabic
(MFI 23 a 190 °C y 21,6 kg)

HV: Tipo Admer NF 408 E de Mitsui
(MFI 1,6 a 190 °C y 2,16 kg)

PA6, modificada al impacto:

15 80 % en peso de PA 6 (VR 2,75, en ácido sulfúrico)
20 % en peso Tafmer MC 201
(permeabilidad a oxígeno a 23 °C:
50 % HR 50 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$
85 % HR 80 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$
permeabilidad a vapor de agua a 23 °C, 85 % HR: 13 $\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$)

EVOH: Tipo EVAL F 101 B de Kuraray

20 (32 % en moles de PE, MFI 1,6 a 190 °C y 2,16 kg)

Ejemplo de preparación para las composiciones de poliamida

A continuación se explica la preparación de una masa de moldeo de PA de acuerdo con la invención mediante la masa de moldeo del Ejemplo N° 2, los otros ejemplos y ejemplos comparativos se prepararon de forma análoga:

25 La masa de moldeo se preparó en una extrusora de dos husillos de la empresa Werner & Pfleiderer Tipo ZSK 25. Para la preparación de la combinación seca se mezclaron los granulados secados (copoliámida y copolioléfina). Esta mezcla se homogeneiza durante 30 minutos mediante una mezcladora de movimiento asimétrico. La combinación seca se dosificó mediante una báscula en la entrada.

30 La temperatura del primer cilindro se ajustó a 100 °C, la de los restantes cilindros de forma ascendente de 230 a 300 °C. Se usó una velocidad de giro de 300 rpm y un rendimiento de 15 kg/h y se desgasificó atmosféricamente. Las barras se enfriaron en el baño de agua, se cortaron y el granulado obtenido se secó a 120 °C durante 24 h hasta un contenido de agua por debajo del 0,1 % en peso.

Las Tablas 2 y 3 muestran ejemplos de acuerdo con la invención, mezclándose de acuerdo con la Tabla 3 el componente b) a partir de dos copolímeros de olefina.

35 Las Tablas 4 a 6 contienen ejemplos comparativos. La Tabla 4 muestra ejemplos comparativos con una parte demasiado reducida o demasiado elevada del componente b). Las Tablas 5 y 6 se han elaborado según el estado de la técnica citado al principio.

La Tabla 7 resume los resultados del ensayo de caída y de la determinación de la barrera para disolvente.

40 En el caso de los Ejemplos 1 a 11 se trata de ejemplos de acuerdo con la invención con masas de moldeo de poliamida de una copoliámida MXD6/MXDI y un elastómero de copolioléfina modificado con ácido (Tabla 2) o una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copolioléfina (Tabla 3). Muestran bajas permeabilidades a oxígeno con, al mismo tiempo, tendencia reducida a la formación de orificios en el ensayo de Gelboflex. También las resistencias a impacto de probeta entallada son altas.

45 Los Ejemplos Comparativos 12 y 13 muestran que el 10 % en peso del elastómero de copolioléfina modificado con ácido (B1) en la PA MXD6/MXDI todavía no son suficientes, ya que la lámina producida a partir de esto se destruye en el ensayo de Gelboflex. Además se obtienen solo reducidas resistencias a impacto de probeta entallada. Por otro lado, el 30 % en peso de lo elastómero de copolioléfina modificado con ácido (B1) en la PA MXD6/MXDI son demasiado (Ejemplo Comparativo 14), ya que la masa de moldeo presenta entonces tantas partículas de gel que no se puede producir una lámina.

50 Las Tablas 5 y 6 (Ejemplos Comparativos 15 y 19) muestran otros resultados obtenidos en masas de moldeo de poliamida no de acuerdo con la invención. A este respecto, las masas de moldeo de poliamida de la Tabla 5 están elaboradas según el documento EP 1 752 492 A1 y las de la Tabla 6, según el documento EP 1 942 296 A1.

Las masas de moldeo preparadas en los Ejemplos Comparativos 15 y 16 según el documento EP 1 752 492 A1 presentan demasiadas partículas de gel, de tal manera que ya no se puede producir una lámina (Ejemplo Comparativo 15) o poseen una permeabilidad a oxígeno demasiado elevada y una resistencia demasiado reducida (Ejemplo Comparativo 16).

- 5 Las masas de moldeo preparadas en los Ejemplos Comparativos 17 a 19 según el documento EP 1 942 296 A1 presentan en su totalidad permeabilidades a oxígeno demasiado altas.

10 En la Tabla 7 están reproducidos los resultados de los ensayos de caída con botellas de 3 capas llenas y refrigeradas. Las botellas con la capa interna de la masa de moldeo de acuerdo con la invención del Ejemplo N° 2 resisten una caída desde una altura de 2,20 m y, por tanto, muestran el mejor resultado de todas las botellas ensayadas.

Las botellas con la poliamida 6 modificada al impacto como capa interna ciertamente resisten una caída desde 1,80 m de altura, sin embargo, la poliamida 6 modificada al impacto tiene una permeabilidad a oxígeno considerablemente mayor que las masas de moldeo de acuerdo con la invención.

- 15 Además, las botellas con la poliamida 6 modificada al impacto como capa interna muestran una peor barrera frente a *N*-metilpirrolidona que las botellas con la masa de moldeo de acuerdo con la invención del Ejemplo N° 2 como capa interna.

En el caso de EVOH se trata de un material de barrera habitual, también para botellas. Las botellas con EVOH como capa interna alcanzan solo alturas de caída desde 1,40 m o menos de 1,0 m dependiendo de la capa externa.

Tabla 1

Componentes	Descripción	Funcionalización: tipo, cantidad	Densidad g/cm ³	MFR 230 °C 2,16 kg	Nombre comercial	Fabricante
PA MXD6/MXDI (A1)	copoliámida MXD6/MXDI de metaxililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico, con el 2 % en moles de ácido isoftálico con respecto al 100 % en moles de diácido VR 1,63 (medida en solución de <i>m</i> -cresol al 0,5 % en peso a 20 °C) punto de fusión 234 °C, grupos terminales amino 19 mequiv/kg	- -	-	-	-	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA MXD6/MXDI (A2)	copoliámida MXD6/MXDI de metaxililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico, con el 12 % en moles de ácido isoftálico, con respecto al 100 % en moles de diácido VR 1,56 (medida en solución de <i>m</i> -cresol al 0,5 % en peso a 20 °C) punto de fusión 218 °C, grupos terminales amino 46 mequiv/kg	- -	-	-	-	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PA 610	Poliamida 610 de hexametilendiamina y ácido sebáico VR 1,95 (medida en solución de <i>m</i> -cresol al 0,5 % en peso a 20 °C)	- -	-	-	-	EMS-CHEMIE AG, Suiza
PE-HD	Polietileno con alta densidad	- -	0,945	15*	Lupolen 4261A	LyondellBasell, Países Bajos
E/P-E/B-MAH (B1)	Combinación de copolímero de etileno/propileno y copolímero de etileno/but-1-eno en proporción en peso 67:33	Anhídrido de ácido maleico al 0,6 % en peso	0,875	1,3	Tafmer MC 201	Mitsui Chemicals, Japón
E/P-MAH (B2)	Copolímero de olefina funcionalizado de etileno y propileno	Anhídrido de ácido maleico al 0,8 % en peso	0,870	-	Exxelor VA 1810	Exxon Mobil Chemicals, EE.UU.
E/B-MAH (B3)	Copolímero de olefina funcionalizado de etileno y but-1-eno	Anhídrido de ácido maleico al 0,8 % en peso	0,870	1,8	Tafmer MH 7010	Mitsui Chemicals, Japón
E-MAH (B4)	Copolímero de olefina de etileno y anhídrido de ácido maleico	Anhídrido de ácido maleico al 0,2 % en peso	0,924***	1,1 **	Admer GT 6	Mitsui Chemicals, Japón
VR viscosidad relativa * MFR 190 °C, 21,6 kg ** MFR 190 °C, 2,16 kg *** atemperado 120 °C, 1 h						

ES 2 429 814 T3

Tabla 2

Ejemplos		Número			
Componentes	Unidad	1	2	3	4
PA MXD6/MXDI (A1)	% en peso	85	80	-	75
PA MXD6/MXDI (A2)	% en peso	-	-	80	-
E/P-E/B-MAH (B1)	% en peso	15	20	20	25
Ensayos					
Módulo de elasticidad de tracción	MPa	2700	2200	2170	1990
Alargamiento a la rotura	%	35	40	70	35
Resistencia a impacto, Charpy	kJ/m ²	330	350	315	315
23 °C					
-30 °C	90	100	100	100	
Resistencia a impacto de probeta entallada, Charpy	kJ/m ²	30	75	85	90
23 °C					
-30 °C	10	13	15	15	
Permeabilidad a oxígeno	cm ³ /m ² d bar	11	11	12	14
0 % HR, 23 °C					
50 % HR, 23 °C					
85 % HR, 23 °C	4	5	5	6	
Ensayo de Gelboflex, 900 ciclos	Orificios	238	98	94	63

Tabla 3

Ejemplos		Número						
Componentes	Unidad	5	6	7	8	9	10	11
PA MXD6/MXDI (A1)	% en peso	80	80	-	80	80	-	80
PA MXD6/MXDI (A2)		-	-	80	-	-	80	-
E/P-MAH (B2)	% en peso	16	13	13	10	7	7	4
E/B-MAH (B3)	% en peso	4	7	7	10	13	13	16
Ensayos								
Módulo de elasticidad de tracción	MPa	2200	2240	2200	2190	2130	2210	2210
Alargamiento a la rotura	%	45	60	35	35	50	40	40
Resistencia a impacto, Charpy	kJ/m ²	310	305	315	305	305	320	310
23 °C								
-30 °C	100	100	100	100	100	100	100	
Resistencia a impacto de probeta entallada, Charpy	kJ/m ²	25	40	35	65	75	30	65
23 °C								
-30 °C	10	11	13	13	14	14	13	

ES 2 429 814 T3

(continuación)

Ejemplos		Número							
Componentes	Unidad	5	6	7	8	9	10	11	
Permeabilidad a oxígeno	0 % HR, 23 °C	11	13	12	13	11	13	13	
	50 % HR, 23 °C	4	5	4	5	5	4	4	
	85 % HR, 23 °C	6	6	5	6	5	6	5	
Ensayo de Gelbolflex, 900 ciclos		Orificios	138	112	108	115	115	110	138

Tabla 4

Ejemplos Comparativos		Número		
Componentes	Unidad	12	13	14
PA MXD6/MXDI (A1)	% en peso	95	90	70
E/P-E/B-MAH (B1)	% en peso	5	10	30
Ensayos				
Módulo de elasticidad de tracción	MPa	3550	3110	1760
Alargamiento a la rotura	%	8	22	18
Resistencia a impacto, Charpy	23 °C	75	220	285
	-30 °C	60	70	100
Resistencia a impacto de probeta entallada, Charpy	23 °C	4	8	80
	-30 °C	4	5	16
Permeabilidad a oxígeno	0 % HR, 23 °C	8	9	*
	50 % HR, 23 °C	3	3	*
	85 % HR, 23 °C	3	4	*
Ensayo de Gelbolflex, 900 ciclos	Orificios	**	**	*

* Demasiadas partículas de gel, por lo tanto no se puede producir ninguna lámina
 ** La lámina está desgarrada

Tabla 5

Ejemplos Comparativos		Número	
Componentes	Unidad	15	16
PE-HD	% en peso	50	75
PA MXD6/MXDI (A1)	% en peso	25	5
E-MAH (B9)	% en peso	25	20

ES 2 429 814 T3

Ensayos				
Módulo de elasticidad de tracción		MPa	1140	825
Alargamiento a la rotura		%	25	15
Resistencia a impacto, Charpy	23 °C	kJ/m ²	30	150
	-30 °C		19	100
Resistencia a impacto de probeta entallada, Charpy	23 °C	kJ/m ²	10	1
	-30 °C		10	9
Permeabilidad de oxígeno	0 % HR, 23 °C	cm ³ /m ² d bar	*	2080
	50 % HR, 23 °C		*	2043
	85 % HR, 23 °C		*	2000
Ensayo de Gelbolflex, 900 ciclos		Orificios	*	1495
* Demasiadas partículas de gel, por tanto no se puede producir ninguna lámina				

Tabla 6

Ejemplos Comparativos		Número			
Componentes	Unidad	17	18	19	
PA 610	% en peso	75	55	50	
PA MXD6/MXDI (A1)	% en peso	20	30	30	
E/P-E/B-MAH (B1)	% en peso	5	15	20	
Ensayos					
Módulo de elasticidad de tracción	MPa	2450	2165	1985	
Alargamiento a la rotura	%	30	40	65	
Resistencia a impacto, Charpy	23 °C	kJ/m ²	360	305	285
	-30 °C		100	100	100
Resistencia a impacto de probeta entallada, Charpy	23 °C	kJ/m ²	10	30	55
	-30 °C		7	16	19
Permeabilidad a oxígeno	0 % HR, 23 °C	cm ³ /m ² d bar	84	83	73
	50 % HR, 23 °C		53	50	41
	85 % HR, 23 °C		60	60	48
Ensayo Gelbolflex, 900 ciclos	Orificios	432	292	230	

Tabla 7

Ensayo de caída en botellas de 3 capas llenas y refrigeradas, capa intermedia respectivamente de Admer NF 408 E y barrera frente a <i>N</i> -metilpirrolidona			
Material para capa externa	Material para capa interna	Máxima altura de caída resistida [m]	Pérdida de peso con almacenamiento a 40 °C durante 60 días [g/d]
HDPE + regranulado	Ejemplo Nº 2	2,20	0,017
HDPE + regranulado	PA6, modificada al impacto	1,80	0,021
HDPE + regranulado	EVOH	<1,00	-
HDPE	EVOH	1,40	-

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo de poliamida termoplástica, que contiene

- 5 a) del 71 al 89 % en peso de una copoliamida MXD6/MXDI, siendo la parte molar de ácido isoftálico, con respecto a la totalidad de los diácidos ácido isoftálico y ácido adípico, del 1 al 30 % en moles,
 b) del 11 al 29 % en peso de al menos un elastómero de copoliiolefina modificado con ácido o al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina,
 c) del 0 al 8 % en peso de aditivos,

no estando contenidos, además de los copolímeros a) y b), otros polímeros y/o copolímeros y sumándose los componentes a) a c) hasta dar el 100 % en peso.

10 2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la parte molar de ácido isoftálico en la copoliamida MXD6/MXDI, con respecto a la totalidad de los diácidos ácido isoftálico y ácido adípico, es del 1 al 20 % en moles, preferentemente del 2 al 15 % en moles, de forma particularmente preferente del 2 al 12 % en moles.

15 3. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la copoliamida MXD6/MXDI posee como máximo 70 mequiv/kg, preferentemente de 5 a 50 mequiv/kg, de forma particularmente preferente de 10 a 29 mequiv/kg de grupos terminales amino.

20 4. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el al menos un elastómero de copoliiolefina modificado con ácido o la al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina está compuesto de unidades monoméricas que están seleccionadas entre el grupo compuesto por etileno, propileno y but-1-eno, usándose preferentemente los monómeros que se han mencionado anteriormente en las siguientes partes molares:

- d) etileno: 65-90 % en moles, preferentemente 65-87 % en moles, de forma particularmente preferente 71-84 % en moles,
 e) propileno: 8-33 % en moles, preferentemente 10-25 % en moles, de forma particularmente preferente 12-20 % en moles así como
 25 f) but-1-eno: 2-25 % en moles, preferentemente 3-20 % en moles, de forma particularmente preferente 4-15 % en moles, de forma muy particularmente preferente 4-9 % en moles y sumándose los componentes d) a f) hasta dar el 100 % en moles.

30 5. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el grado de modificación, es decir, la parte en peso de los ácidos carboxílicos insaturados y/o de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados en el elastómero de copoliiolefina o en la combinación de varios elastómeros de copoliiolefina, del elastómero de copoliiolefina modificado con ácido o de la al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina es del 0,3 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,4 al 1,2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,4 al 1,0 % en peso, con respecto al elastómero de copoliiolefina modificado con ácido o la combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina.

35 6. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la modificación con ácido del elastómero de copoliiolefina o de la combinación de varios elastómeros de copoliiolefina se realiza mediante injerto con ácidos carboxílicos insaturados y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente un derivado de ácido carboxílico seleccionado del grupo compuesto por ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, particularmente con un ácido carboxílico insaturado seleccionado entre el grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-etilacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido aconítico, ácido tetrahidroftálico y/o ácido butenilsuccínico.

45 7. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la viscosidad relativa de la poliamida MXD6/MXDI, medida en solución de *m*-cresol al 0,5 % en peso a 20 °C, es de 1,40 a 1,80, preferentemente de 1,46 a 1,73, de forma particularmente preferente de 1,51 a 1,69, de forma muy particularmente preferente de 1,53 a 1,66.

8. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque**

- 50 a) la parte en peso de la copoliamida es del 73 al 87 % en peso, preferentemente del 75 al 85 % en peso, de forma particularmente preferente del 77 al 83 % en peso y
 b) la parte en peso del al menos un elastómero de copoliiolefina modificado con ácido o de la al menos una combinación modificada con ácido de varios elastómeros de copoliiolefina es del 13 al 27 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 17 al 23 % en peso

con respecto a la masa de moldeo.

9. Recipiente multicapa que comprende al menos una capa que está producida a partir de una masa de moldeo

según una de las reivindicaciones anteriores.

10. Recipiente de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** al menos la capa más interna está producida a partir de la masa de moldeo.

5 11. Recipiente de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la al menos una capa producida a partir de la masa de moldeo tiene un grosor de capa de 15 a 800 μm , preferentemente de 20 a 500 μm , de forma particularmente preferente de 25 a 250 μm , de forma muy particularmente preferente de 30 a 150 μm .

12. Recipiente de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** la totalidad de las capas posee un grosor de capa total de 500 μm a 10 mm, preferentemente de 600 μm a 6 mm, de forma particularmente preferente de 700 μm a 3 mm.

10 13. Recipiente de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque**, cargados con una mezcla de etilenglicol-agua en la proporción de volumen de 1: 2 después del almacenamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 a 48 horas no se rompen con una caída desde 1,8 m, preferentemente desde 2,0 m, de forma particularmente preferente desde 2,2 m de altura.

15 14. Uso de un recipiente de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14 para productos agroquímicos (por ejemplo, herbicidas, pesticidas, fungicidas, fertilizantes), productos químicos industriales, productos precursores e intermedios industriales, productos precursores o artículos cosméticos (por ejemplo, disolvente, soluciones de aromas, rímel, esmalte de uñas), productos precursores o artículos farmacéuticos y/o productos precursores para la industria alimentaria.