(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 789 755**

(51) Int. Cl.:

B32B 7/10	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
B32B 1/08	(2006.01)
F16L 11/04	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2016** **PCT/FR2016/053232**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017** **WO17098139**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2016** **E 16825806 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 3386744**

(54) Título: **Estructura multicapa que comprende una capa que contiene un polímero fluorado y copolímero acrílico - Procedimiento de fabricación y tubo asociados**

(30) Prioridad:

08.12.2015 FR 1561980

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2020

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

ABGRALL, FLORENT;
DEVISME, SAMUEL;
LABOUR, THOMAS y
RONDIN, JÉRÔME

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 789 755 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 que comprende una capa que contiene un polímero fluorado y copolímero acrílico – Procedimiento de fabricación y tubo asociados

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una estructura multicapa idónea para utilizarse en especial en el transporte de agua.

Antecedentes técnicos

Los polímeros fluorados, en particular los polímeros obtenidos a partir de fluoruro de vinilideno, poseen una gran inercia química, lo que los hace especialmente adaptados al transporte de numerosos productos químicos. Su resistencia a los agentes clorados (dióxido de cloro, cloraminas, hipoclorito de sodio…) hace de ellos los candidatos a elegir para las aplicaciones de transporte de agua, en particular de agua caliente, en especial en los medios hospitalario o sanitario, donde se utilizan comúnmente tratamientos a base de agentes clorados.

Los conductos o canalizaciones de agua potable deben responder a criterios muy estrictos. La canalización no debe perder sus propiedades mecánicas como resultado o consecuencia del agua tratada que contiene: en especial, debe ser resistente al envejecimiento, no agujerearse o romperse y ser flexible para facilitar su instalación. Debe mantener la calidad del agua transportada: la estructura de la canalización no debe liberar en el agua transportada más que una baja cantidad de compuestos químicos dados y/o evitar la acumulación de una biopelícula sobre la superficie interna de la canalización. Asimismo, la canalización debe fabricarse fácilmente, por ejemplo, mediante coextrusión.

Las poliolefinas y, en especial, los polietilenos, presentan propiedades mecánicas que las hacen adecuadas para ser utilizadas en forma de tubos para canalizaciones. Sin embargo, la resistencia química limitada de estos polímeros los hace sensibles a los agentes clorados utilizados para el tratamiento del agua, más particularmente en condiciones de temperatura elevada (superior a 70 ºC). De este modo, una capa interna de polímero fluorado asociado a una capa de poliolefina puede proteger a esta última de la acción de esos agentes químicos agresivos contenidos en el agua. Sin embargo, debido a su naturaleza química diferentes, estos polímeros son incompatibles y es difícil, en consecuencia, hacer que los polímeros fluorados se adhieran sobre las poliolefinas.

El documento de la patente DE 202011103017 U1 describe canalizaciones para agua potable que contienen un tubo de PVDF (polifluoruro de vinilideno). Este tubo está recubierto de una lámina de aluminio y adherido a esta última por medio de un agente adhesivo; la propia lámina de aluminio está recubierta a su vez por una capa de polietileno. La lámina de aluminio proporciona a la canalización una baja permeación a los gases y limita la migración de los constituyentes químicos del polietileno hacia el agua, La presencia de la lámina de aluminio hace que la canalización sea costosa y difícil de fabricar.

El documento de la patente FR 2 892 171 describe un tubo que se puede utilizar como canalización para el transporte de agua. Este tubo tiene una estructura multicapa que comprende una capa C2 que contiene un polímero fluorado funcionalizado unido a una capa C3 o C4 que contiene una poliolefina. Parece que este tipo de estructura multicapa resiste mal el envejecimiento cuando está en contacto con agua caliente.

El documento de la patente WO 02/062567 A2 describe estructuras multicapa que tienen una capa de polímero fluorado útiles para hacer dispositivos de transferencia o de almacenamiento de fluidos y, más particularmente, tuberías.

Siempre existe la necesidad de formular nuevos agentes adhesivos que permitan fijar un polímero fluorado a otro polímero que sea incompatible con él. Más particularmente, existe la necesidad de poner a punto nuevos agentes adhesivos que permitan fabricar estructuras multicapa adaptadas en especial para el transporte de agua potable, en particular agua potable caliente.

Un problema que pretende resolver la invención es proponer una estructura multicapa que presenta una buena adhesión entre una capa que comprende un polímero fluorado y una capa de polímero incompatible con dicho polímero fluorado.

Otro objetivo de la presente invención es proponer una estructura multicapa que presenta un nivel de adhesión satisfactorio, por ejemplo, sensiblemente superior o igual a 30 N/cm entre la capa que comprende un polímero fluorado y la capa de polímero incompatible, midiéndose esta adhesión mediante la técnica de separación por pelado longitudinal, es decir, corte longitudinal de un tubo y medida de la adhesión mediante el método denominado “pelado a 90º impuesto” a una temperatura de 23 ºC y una velocidad de despegado de 50 mm/min, con un espesor total del brazo de palanca compuesto por la capa o las capas que contienen polímero fluorado comprendido entre 200 y 400 µm.

Otro objeto de la presente invención es el de proponer una estructura multicapa que pueda resistir al envejecimiento (en especial durante al menos 2000 horas) en un agua a una temperatura igual o superior a 80 ºC, en particular igual a 95 ºC, pudiendo contener esta agua agentes clorados utilizados para el tratamiento de agua.

Resumen de la invención

Para conseguir uno de los objetivos citados previamente, la presente invención se refiere a una estructura multicapa que comprende, por orden:

- eventualmente una capa A que comprende al menos un polímero fluorado;
- una capa B que comprende al menos un polímero fluorado y un copolímero acrílico que tiene monómeros que tienen diversos grupos funcionales X;
- una capa C que comprende, y preferiblemente que consiste en al menos un primer polímero olefínico que tiene monómeros con diversos grupos funcionales Y capaces de interaccionar con los grupos funcionales X;
- eventualmente, una capa intermedia D que comprende al menos un segundo polímero olefínico que tiene diversos grupos funcionales Z capaces de interaccionar con dichos grupos funcionales Y, siendo dicho segundo polímero olefínico diferente del o de los comprendidos en dicha capa C;
- una capa E que comprende al menos un polímero, y, en especial, un polímero olefínico incompatible con dicho polímero fluorado de dicha capa A y/o de dicha capa B.

En efecto, la solicitante ha puesto en evidencia que era posible obtener una mejor adhesión entre un polímero fluorado y un polímero incompatible con dicho polímero fluorado cuando se encuentran estos polímeros incorporados en capas diferentes no adyacentes, por medio de un conjunto formado por una capa que comprende una mezcla de un polímero fluorado con un copolímero acrílico que tiene grupos funcionales tales como los citados previamente, estando fijada dicha capa a al menos una capa intermedia que contiene al menos un polímero olefínico funcionalizado. Se obtiene así una estructura multicapa sencilla de fabricar y poco costosa.

Las diferentes capas que componen la estructura pueden tener también aditivos, en especial de tipo reológico, modificadores frente al impacto, pigmentos, así como cualquier otro aditivo que conocen los expertos en la técnica.

En el caso de una utilización de una estructura multicapa de la invención en contacto con agua potable, la estructura multicapa según la invención comprende, preferiblemente, una capa A en contacto directo con el agua potable. La presencia de esta capa A asegura una mejor resistencia química a los agentes de tratamiento del agua y una mejor resistencia a la formación de biopelículas en la superficie del material en contacto directo con el agua potable.

La presente invención se refiere también a un tubo para el transporte de fluidos, en especial de líquidos tales como agua o líquidos para uso alimentario, siendo dicho tubo más particularmente adecuado para el transporte de agua potable, en especial agua potable caliente.

Descripción de modos de realización de la invención

Ahora se describe la invención con más detalle y de forma no limitadora, en la descripción que sigue.

La presente invención se refiere a una estructura multicapa que comprende, por orden:

- eventualmente una capa A que comprende al menos un polímero fluorado;
- una capa B que comprende al menos un polímero fluorado y un copolímero acrílico que tiene monómeros que tienen diversos grupos funcionales X;
- una capa C que consiste en un primer polímero olefínico que tiene monómeros con diversos grupos funcionales Y capaces de interaccionar con los grupos funcionales X;
- eventualmente, una capa intermedia D que comprende al menos un segundo polímero olefínico que tiene diversos grupos funcionales Z capaces de interaccionar con dichos grupos funcionales Y, siendo dicho segundo polímero olefínico diferente del o de los comprendidos en dicha capa C;
- una capa E que comprende al menos un polímero, y, en especial, un polímero olefínico incompatible con dicho polímero fluorado de dicha capa A y/o de dicha capa B.

De forma característica, los monómeros que llevan grupos funcionales Y son epóxidos insaturados o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

A continuación, se describen estas capas en detalle.

Capa B

La capa B comprende al menos un polímero fluorado y un copolímero acrílico que tiene monómeros con diversos grupos funcionales X.

Según un modo de realización, los grupos funcionales X son grupos carbonilo.

Según un modo de realización, los grupos funcionales X son grupos anhídrido de ácido carboxílico.

Según un modo de realización, los grupos funcionales X son mezclas de grupos carbonilo y grupos anhídrido de ácido carboxílico.

Según un modo de realización, el copolímero acrílico es un copolímero de metacrilato de metilo y de anhídrido glutárico o un copolímero de metacrilato de metilo y de ácido metacrílico o una mezcla de estos dos copolímeros.

De manera ventajosa, el copolímero acrílico de dicha capa B comprende, en peso, de 1 % a 50 %, preferiblemente entre 1 % y 25 %, incluidos los extremos del intervalo, de monómeros que llevan una función X como las descritas previamente.

Preferiblemente, dicha capa B está exenta de polímero alfa olefínico que comprende al menos un grupo funcional escogido entre los grupos carboxilo, anhídrido de ácido, hidroxilo y epoxi.

El polímero fluorado de la capa A y el de la capa B no son limitadores según la invención. Pueden ser idénticos en las dos capas o no. Asimismo, las capas pueden comprender una mezcla de al menos dos polímeros fluorados, siendo esta mezcla idéntica en las capas A y B o no.

Así, el polímero o los polímeros fluorados de las capas A y B se escogen entre homopolímeros de fluoruro de vinilideno (PVDF) y copolímeros de fluoruro de vinilideno y de al menos otro comonómero. Según un modo de realización, el comonómero del VDF se escoge entre fluoruro de vinilo, trifluoroetileno (VF3), clorotrifluoroetileno (CTFE), 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), perfluoro(alquilvinil)éteres como el perfluoro(metilvinil)éter (PMVE), el perfluoro(etilvinil)éter (PEVE), el perfluoro(propilvinil)éter (PPVE); perfluoro(1,3-dioxozol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD), el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ en la cual X es SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN o CH_2OPO_3H; el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; el producto de formula $F(CF_2)_n\ CH_2OCF=CF_2$, en la cual n es 1, 2, 3, 4 o 5; el producto de fórmula $R_1CH_2OCF=CF_2$ en la cual R_1 es el hidrógeno o $F(CF_2)_z$, y z vale 1, 2, 3 o 4; el producto de fórmula $R_3OCF=CH_2$ en la cual R_3 es $F(CF_2)_z$, y z vale 1, 2, 3 o 4 o también perfluorobutiletileno (PFBE), fluoroetilenpropileno (FEP), 3,3,3-trifluoropropeno, 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234yf, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234zeE, Z-1,3,3,3-tetrafluorpropeno o HFO-1234zeZ, 1,1,2,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234yc, 1,2,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234ye, 1,1,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234zc, clorotetrafluoropropeno o HCFO-1224, los clorotrifluoropropenos (en especial el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno), 1-cloro-2-fluoroetileno, los trifluoropropenos (en especial el 3,3,3-trifluoropropeno), los pentafluoropropenos (en especial el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno o el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), 1-cloro-2,2-difluoroetileno, 1-bromo-2,2-difluoroetileno y bromotrifluoroetileno. El copolímero puede comprender también monómeros no fluorados, como el etileno.

Según un modo de realización de un copolímero de VDF (fluoruro de vinilideno) utilizable para la capa A y para la capa B, el comonómero es hexafluoropropileno (HFP).

Según un modo de realización que se puede combinar con cualquiera de los modos de realización citados previamente, el polímero fluorado de la capa A es un homopolímero de fluoruro de vinilideno y el polímero fluorado de la capa B es también un homopolímero de fluoruro de vinilideno pero diferente del de la capa A.

Capa C

La capa C consiste en un primer polímero olefínico que tiene monómeros que tienen grupos funcionales Y capaces de interaccionar con los grupos funcionales X.

Los monómeros portadores de los grupos funcionales Y se escogen entre:

- epóxidos insaturados, en especial ésteres y éteres de glicidilo alifáticos, tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, así como ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos; y

- ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, en especial el acetato de vinilo o el propionato de vinilo.

Según un modo de realización particular de la capa C que se puede combinar con cualquiera de los modos de realización de las otras capas, el primer polímero olefínico es un copolímero de etileno y de al menos un monómero polar insaturado que lleva funciones Y de la lista precedente, que contiene en peso al menos 50 %, ventajosamente más de 60 % y preferiblemente al menos 65 % de etileno.

Según un modo de realización particular de la capa C que se puede combinar con cualquiera de los modos de realización de las otras capas, el primer polímero olefínico es un terpolímero de etileno, de al menos un monómero polar insaturado que lleva funciones Y de la lista precedente y de (met)acrilato de alquilo, donde el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en especial (met)acrilato de metilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo o de

ciclohexilo. Este terpolímero contiene en peso al menos 50 %, ventajosamente más de 60 % y preferiblemente al menos 65 % de etileno.

Este primer polímero olefínico puede comprender, en peso, de 50 a 99,9 % de etileno, preferiblemente de 60 a 99,9 %, incluso más preferiblemente de 65 a 99,9 %, y de 0,1 a 50 %, preferiblemente de 0,1 a 40 %, incluso más preferiblemente de 0,1 a 35 % de al menos un monómero polar insaturado que lleva funciones Y de la lista precedente. Los extremos de los intervalos antes citados corresponden a valores másicos que el polímero olefínico de la invención puede contener.

Capa D

Según un modo de realización que se puede combinar con los otros modos de realización citados previamente en referencia a las capas A, B, C y E, la estructura según la invención comprende una capa intermedia D.

La capa intermedia D comprende al menos un segundo polímero olefínico que tiene monómeros que tienen grupos funcionales Z capaces de interaccionar con dichos grupos funcionales Y, siendo diferente dicho segundo polímero olefínico del o de los comprendidos en dicha capa C.

Los grupos funcionales Z se escogen entre ácidos carboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados de tipo anhídrido.

Dicho segundo polímero olefínico se escoge entre los polímeros obtenidos mediante injerto de al menos un monómero polar insaturado que tiene un grupo funcional Z sobre al menos un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y de un monómero polar insaturado escogido entre los ésteres alquílicos (con grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono) o los ésteres glicidílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, o las sales de ácidos carboxílicos insaturados, o sus mezclas.

De manera ventajosa, el polímero comprende en masa una cantidad de dicho monómero de injerto igual o inferior a 5 %.

El segundo polímero olefínico es, preferiblemente, independientemente de los otros constituyentes de las otras capas, un polipropileno injertado con anhídrido maleico.

Capa E

Según un modo de realización particular, que se puede combinar con cualquiera de los modos de realización citados previamente, dicha estructura multicapa tiene eventualmente la capa A, las capas B y C y una capa E. La capa E comprende al menos un polímero y, en especial, un tercer polímero olefínico incompatible con dicho polímero fluorado de dicha capa A y/o de dicha capa B.

Cuando dicha estructura multicapa tiene la capa A y las capas B, C y E, dicho polímero incompatible de la capa E se escoge entre homoplímeros de etileno, copolímeros de etileno y de al menos otro monómero escogido entre las alfa-olefinas, los acrilatos de alquilo, los acetatos de vinilo y las mezclas de estos polímeros.

El polímero incompatible contenido en la capa E designa un polímero que comprende mayoritariamente monómeros etileno y/o propileno. Puede tratarse de un polietileno, homo- o copolímero, siendo escogido el comonómero entre alfa-olefinas (en especial propileno, buteno, hexeno, octeno), acrilatos de alquilo y acetatos de vinilo. Puede tratarse también de un propileno, homo- o copolímero, siendo escogido el comonómero entre alfa-olefinas (en especial etileno, buteno, hexeno, octeno). El polímero incompatible puede ser también una mezcla de estos diferentes polímeros.

En especial, el polietileno puede ser polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés). El polietileno se puede obtener con ayuda de un catalizador Ziegler-Natta, Phillips o de tipo metaloceno o incluso mediante el procedimiento de alta presión. Puede tratarse también de un polietileno reticulado (PEX). El PEX presenta mejores propiedades mecánicas (en especial en lo que se refiere a la resistencia frente a la formación de fisuras) y una mejor resistencia química respecto de un PE no reticulado. El polietileno se puede reticular con ayuda de un iniciador radicalario de tipo peróxido (PEX-a). El polietileno reticulado puede ser también por ejemplo un polietileno que comprende grupos silano hidrolizables (PEX-b) que permiten la formación de enlaces Si-O-Si que unen las cadenas de polietileno entre ellas. El polietileno se puede reticular también con ayuda de radiaciones, por ejemplo, radiaciones gamma (PEX-c).

Cuando la estructura multicapa según la invención comprende una capa D, dicho polímero de dicha capa E se escoge preferiblemente entre homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y una alfa-olefina y mezclas de esos polímeros. Preferiblemente, el polipropileno es un polipropileno iso- o sindiotáctico.

El procedimiento de fabricación de la estructura multicapa según la invención no es limitador. Se puede obtener, por ejemplo, por coextrusión.

La estructura multicapa según la invención puede permitir formar tubos, utilizables como canalización para el transporte de fluidos, en especial de líquidos, en particular para el transporte de agua, de manera ventajosa, de agua potable y de agua potable caliente en particular.

El espesor de la estructura multicapa según la invención varía de 0,5 a 10 mm, preferiblemente de 0,8 a 5 mm y, de forma todavía más preferida, de 1 a 3 mm, incluyendo los extremos del intervalo.

De manera ventajosa, cuando se trata de un tubo, dicha capa E es la capa externa de dicho tubo. Asegura la resistencia mecánica del tubo.

De manera ventajosa, el tubo puede tener una capa interna A que impide la formación de una biopelícula en la superficie interna del tubo. La combinación de las capas B y C permite asegurar una adhesión elevada entre las diferentes capas de la estructura, incluso en el caso de circulación de agua caliente.

El tubo puede tener las capas B, C y E o las capas A, B, C y E o las capas B, C, D y E o las capas A, B, C, D y E. Preferiblemente, tiene las capas A, B, C y E. Cuando está presente, la capa D se sitúa entre la capa C y la capa E.

La presente invención se refiere también a la utilización de un tubo que comprende las capas B, C y E para el transporte de fluidos, en especial de líquidos, en particular para el transporte de agua, por ejemplo de agua potable y sanitaria, y, en especial, caliente.

La presente invención se refiere también a la utilización de un tubo que tiene las capas B, C, D y E citadas previamente para el transporte de agua potable.

La presente invención se refiere también a la utilización de un tubo que tiene las capas B, C, D y E citadas previamente para el transporte de agua potable y, en especial, de agua caliente potable.

La presente invención se refiere también a la utilización de un tubo que tiene las capas A, B, C, D y E citadas previamente para el transporte de agua potable y, en especial, de agua caliente potable.

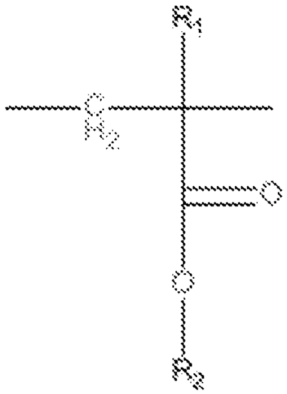
Las capas A y B pueden contener uno o varios polímeros fluorados idénticos o polímeros fluorados diferentes.

Definiciones

El término “interaccionar”, en referencia a los grupos funcionales X, Y y Z, engloba cualquier tipo de interacción capaz de engendrar el enlace o unión entre las capas; puede tratarse de una reacción química entre los grupos funcionales de las capas en contacto, de difusión de cadenas en la interfaz, estando integradas las macromoléculas de una capa en las de la capa adyacente, enlaces intermoleculares de tipo Van der Waals o enlaces de hidrógeno, o de una mezcla de estas interacciones.

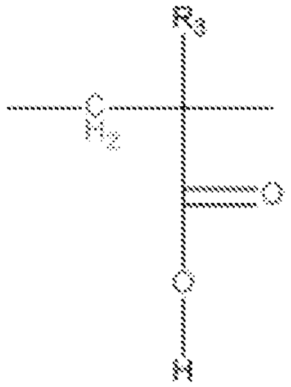
La expresión “copolímero acrílico que tiene monómeros que tienen diversos grupos funcionales X”, contenido en la capa B, designa un copolímero que comprende:

- unidades de repetición del tipo:



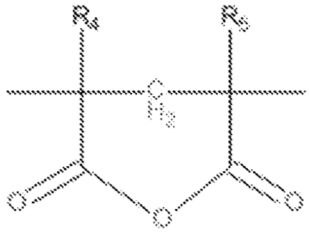
en la cual R_1 y R_2 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes;

- y unidades de repetición del tipo:



en la cual R_3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado que tiene de uno a veinte átomos de carbono.

Esta última unidad de repetición o grupo se puede presentar en su forma ácida, pero también en forma de sus derivados de tipo anhídrido o en una mezcla de ellos. Cuando se presenta en forma de anhídrido, esta unidad de repetición se puede representar mediante la fórmula:



en la cual R_4 y R_5 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R_4 y R_5 pueden ser idénticos o diferentes.

Según un modo de realización, el copolímero acrílico comprende hasta 50 % en peso de la unidad de repetición en forma ácida o su derivado de tipo anhídrido o la mezcla de los dos. De manera ventajosa, el copolímero acrílico comprende hasta el 25 % en peso de la unidad de repetición en forma ácida o su derivado de tipo anhídrido o la mezcla de los dos.

Según otro modo de realización, R_1 y R_2 representan el radical metilo. En este caso el agente adhesivo es a base de PMMA.

Según otro modo de realización, R_3 representa el radical hidrógeno o metilo en el caso en que la unidad de repetición que lo lleva se encuentra en forma ácida, y R_4 y R_5 representan el radical hidrógeno o metilo en el caso en el que la unidad de repetición está en forma de anhídrido.

El término “agua potable” designa agua que ha sufrido un tratamiento de potabilización y que contiene, por tanto, agentes químicos de tratamiento del agua tales como los citados en referencia a la técnica anterior.

Los términos “adaptados al transporte de agua potable” significan que el polímero en cuestión contienen componentes que están todos referenciados en una lista de componentes considerados como adaptados para el transporte de agua potable, escogida entre los siguientes documentos: “WRAS certificate according to Standard BS6920” (“Certificado WRAS según el estándar BS6920”), para el Reino Unido; “KTW certificate to Regulations KTW 1.3.13” (“Certificado KTW según la normativa KTW 1.3.13”), para Alemania; “KIWA certificate according to Regulations BRL 2013” (“Certificado KIWA según la normativa BRL 2013”), para los Países Bajos; certificado ACS según la circular publicada por el Departamento francés de Salud: DSG/VS4 número 2000/232 de fecha 27/04/2000 y decreto italiano D.M: número 174 (decreto ministerial número 174 de fecha 06/04/2007).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla.

Materiales utilizados:

- PVDF-1: PVDF homopolímero de índice de fluidez (MFI; por sus siglas en inglés) = 20 g/10min (230 ºC, 3,8 kg) y de temperatura de fusión del orden de 170 ºC.

- PVDF-2: PVDF homopolímero de índice de fluidez (MFI) = 2 g/10min (230 ºC, 5 kg) y de temperatura de fusión del orden de 170 ºC.
- PVDF-3: PVDF homopolímero injertado con anhídrido maleico de índice de fluidez (MFI) = 15 g/10min (230 ºC, 3,8 kg) y de temperatura de fusión del orden de 170 ºC. Utilizado para comparación con las mezclas PVDF-2 + copolímeros acrílicos descritos a continuación.
- CA-1: Copolímero de metacrilato de metilo y de 1,3-dimetil anhídrido glutárico y de índice de fluidez (MFI) = 3,5 g/10min (230 ºC, 3,8 kg)
- CA-2: Copolímero de metacrilato de metilo y de ácido metacrílico y de índice de fluidez (MFI) = 2 g/10min (230 ºC, 3,8 kg)
- CA-3: Copolímero de metacrilato de metilo y de ácido metacrílico y de índice de fluidez (MFI) = 3,5 g/10min (230 ºC, 3,8 kg)
- POF-1: Copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de índice de fluidez (MFI) = 5 g/10 min (190 ºC, 2,16 kg), de densidad 0,94 g/cm^3 a 23 ºC y de punto de fusión de 105 ºC.
- POF-2: Polipropileno injertado con anhídrido maleico de índice de fluidez (MFI) = 7 g/10 min (230 ºC, 2,16 kg).
- PE: Polietileno de índice de fluidez (MFI) = 0,2 g/10 min (190 ºC, 2,16 kg) y de densidad 0,938 g/cm^3 a 23 ºC.
- PP: Polipropileno de índice de fluidez (MFI) = 0,25 g/10 min (230 ºC, 2,16 kg) y de densidad 0,905 g/cm^3 a 23 ºC.

Estructuras multicapa preparadas:

Tubo multicapa S1

El tubo multicapa S1 está formado por cuatro capas sucesivas (desde el interior hacia el exterior):

Capa A: PVDF-1

Capa B: PVDF-2 + copolímero acrílico escogido entre CA-1, CA-2, CA-3 o PVDF-3 (ejemplo de comparación).

Capa C: POF-1

Capa E: PE

Tubo multicapa S2

El tubo multicapa S2 está formado por cinco capas sucesivas (desde el interior hacia el exterior):

Capa A: PVDF-1

Capa B: PVDF-2 + copolímero acrílico escogido entre CA-1, CA-2, CA-3 o PVDF-3 (ejemplo de comparación).

Capa C: POF-1

Capa D: POF-2

Capa E: PP

Tubo multicapa S3

El tubo multicapa S3 está formado por tres capas sucesivas (desde el interior hacia el exterior):

Capa B: PVDF-2 + copolímero acrílico escogido entre CA-1, CA-2, CA-3 o PVDF-3 (ejemplo de comparación).

Capa C: POF-1

Capa E: PE

Las mezclas de PVDF-2 y de copolímero acrílico utilizadas en la capa B de estas estructuras S1, S2 y S3 se preparan previamente en una extrusora de doble husillo en condiciones conformes a las habituales en la técnica, a una temperatura de consigna de 220 ºC.

Medida de la adhesión:

La adhesión entre capas se mide mediante un ensayo de pelado según el método denominado de “pelado a 90 º impuesto” a una temperatura de 23 ºC y una velocidad de estiramiento de 50 mm/min. El brazo de palanca está compuesto por las capas A y B y presenta un espesor total comprendido entre 200 y 400 µm. La interfaz cuya adhesión se analiza es de este modo la existente entre las capas B y C. La medida de adhesión se realiza 24 h después de la realización del tubo multicapa. Se realizan también medidas de adhesión según el mismo protocolo después de que el tubo multicapa se haya sumergido 1000 y 2000 h en agua a 95 ºC (presión = 1 bar).

Ejemplo 1

Se realiza un tubo multicapa de estructura S1 por coextrusión por medio de un dispositivo fabricado por la empresa McNeil Akron Repiquet. La coextrusión de estos productos se efectúa a una temperatura de 245 ºC. El tubo presenta un diámetro externo de 20 mm y un espesor total de 2 mm. El reparto de espesores en el seno de la estructura es el siguiente:

- Capa A: 200 µm
- Capa B: 100 µm
- Capa C: 100 µm
- Capa E: 1600 µm

La naturaleza y la concentración del copolímero acrílico en el seno de la capa B es variable. A efectos comparativos, se utiliza para la capa B el polímero PVDF-3.

La tabla I que va a continuación presenta las diferentes mezclas utilizadas en la capa B y los resultados de los ensayos de adhesión. El número indicado en cada caso debajo de cada valor corresponde a la desviación típica o estándar del valor de adhesión indicado encima.

Capa B	Fracción másica de copolímero acrílico en la capa B (%)	Adhesión a t0 + 24 h (N/cm)	Adhesión a t0 + 1000 h en agua caliente (N/cm)	Adhesión a t0 + 2000 h en agua caliente (N/cm)
PVDF-3 (testigo)	-	34,0 *1,8*	3,9 *1,3*	3,4 *0,6*
PVDF-2 + CA-1	10	52,9 *3,8*	44,5 *3,8*	47,2 *2,7*
PVDF-2 + CA-2	6	NP -	49,8 *3,1*	49,5 *3*
PVDF-2 + CA-3	3	NP -	40,3 *2,2*	40,2 *5,2*

Tabla I

Las letras NP indicadas en la tabla I indican que el comienzo no se propaga lo que significa que la adhesión entre las capas B y C es tan elevada que ejerciendo una fuerza sobre el brazo de palanca se sobrepasa su tensión de rotura y la muestra se rompe sin poder separar las dos capas antes citadas.

Se constata que se alcanzan adhesiones superiores a 40 N/cm con cada uno de los tres copolímeros acrílicos probados y conservados tras envejecimiento. La utilización de un aglutinante según la invención que comprende un copolímero acrílico que lleva un grupo funcional X permite por lo tanto obtener una adhesión mejorada respecto del PVDF funcionalizado PVDF-3. La utilización de este último induce claramente una pérdida progresiva de adhesión en la interfaz entre las capas B y C después de una exposición a agua a 95 ºC, seguida de una descohesión en la interfaz entre las capas. El tubo multicapa según la invención presenta así una mejor resistencia al envejecimiento, en especial en agua caliente. La adhesión en agua caliente al cabo de 1000 h es sensiblemente la misma que la obtenida al cabo de 2000 h y permanece superior al umbral de 30 N/cm.

Ejemplo 2

Se realiza un tubo multicapa de estructura S1 por coextrusión por medio de un dispositivo fabricado por la empresa McNeil Akron Repiquet. La coextrusión de estos productos se efectúa a una temperatura de 245 ºC. El tubo presenta un diámetro externo de 20 mm y un espesor total de 2 mm. El espesor de la capa A es variable en la estructura lo que conduce al reparto de espesores siguiente:

- Capa A: x µm
- Capa B: 100 µm
- Capa C: 100 µm
- Capa E: 1800 - x µm

La naturaleza y la concentración del copolímero acrílico en el seno de la capa B es variable. A efectos comparativos, se utiliza para la capa B el polímero PVDF-3. En la tabla II se presentan las medidas de adhesión en la interfaz entre las capas B y C.

Capa B	Fracción másica de copolímero acrílico en la capa B	Espesor de la capa A (x) (µm)	Adhesión a t0 + 24 h (N/cm)	Adhesión a t0 + 1000 h en agua caliente (N/cm)	Adhesión a t0 + 2000 h en agua caliente (N/cm)
PVDF-3 (testigo)	-	200	34,0 *1,8*	3,9 *1,3*	3,4 *0,6*
PVDF-2 + CA-1	10	100	41,5 *3,3*	37,7 *2,3*	38 *7,2*
		200	52,9 *3,8*	44,5 *3,8*	47,2 *2,7*
		300	43,6 *1,7*	56,4 *6,2*	56,9 *2,9*
PVDF-2 + CA-2	6	100	NP -	30,6 *1,1*	23,6 *4,8*
		200	NP -	49,8 *3,1*	49,5 *3*
		300	NP -	49,1 *1,9*	52,3 *1*

Tabla II

Se constata que un aumento del espesor de la capa A y por lo tanto del espesor del brazo de palanca interno provoca un aumento del resultado medido cuando se realiza el ensayo de adhesión. Esto ilustra la contribución mecánica en la deformación del brazo de palanca en esta medida. Una comparación del nivel de adhesión obtenido en dos estructuras diferentes no puede, por tanto, hacerse más que a espesor de brazo de palanca constante, composición de ese brazo de palanca tan cercana como sea posible y temperatura idéntica.

Además, este ejemplo muestra también que, en el caso de una capa interna de PVDF-1 = 100 µm, se observa un descenso de adhesión progresivo con el adhesivo “PVDF-2 + CA-2” mientras que el nivel de adhesión medido en las mismas condiciones para el adhesivo “PVDF-2 + CA-1” permanece estable. La presencia de grupos anhídrido permite, en consecuencia, un mejor mantenimiento de la adhesión en esta estructura.

Ejemplo 3

Se realiza un tubo multicapa de estructura S2 por coextrusión por medio de un dispositivo fabricado por la empresa McNeil Akron Repiquet. La coextrusión de estos productos se efectúa a una temperatura de 245 ºC. El tubo presenta un diámetro externo de 32 mm y un espesor total de 3 mm. El reparto de espesores en el seno de la estructura es el siguiente:

- Capa A: 300 µm
- Capa B: 100 µm
- Capa C: 500 µm
- Capa D: 500 µm
- Capa E: 1600 µm

La naturaleza y la concentración del copolímero acrílico en el seno de la capa B es variable. A efectos comparativos, se utiliza para la capa B el polímero PVDF-3.

La tabla III que va a continuación presenta las diferentes mezclas utilizadas en la capa B y las medidas de adhesión generadas en la interfaz entre las capas B y C. Se alcanzan valores de adhesión superiores a 40 N/cm con cada uno de los tres copolímeros acrílicos probados y se conservan esos valores tras envejecimiento. Este no es el caso cuando se utiliza como adhesivo un PVDF funcionalizado PVDF-3, con el cual se constata una pérdida neta de adhesión después de 1000 h de envejecimiento en agua a 95 ºC.

Capa B	Fracción másica de copolímero acrílico en la capa B	Adhesión a t0 + 24 h (N/cm)	Adhesión a t0 + 1000 h en agua caliente (N/cm)
PVDF-3 (testigo)	100	47,2 *4,7*	12,3 *2,3*
CA-1	10	61,4 *9,2*	44,5 *3,8*
CA-2	10	54,9 *5,6*	57,9 *4,6*
CA-3	10	135,2 *6,8*	85,5 *6,1*

Tabla III

Ejemplo 4

Se realizan tupos multicapa de estructura S1 y S3 por coextrusión por medio de un dispositivo fabricado por la empresa McNeil Akron Repiquet. La coextrusión de estos productos se efectúa a una temperatura de 245 ºC. El tubo presenta un diámetro externo de 20 mm y un espesor total de 2 mm. El reparto de espesores en el seno de la estructura es el siguiente:

S1:

- Capa A: 200 µm
- Capa B: 100 µm
- Capa C: 100 µm

- Capa E: 1600 µm

S3:

- Capa B: 300 µm
- Capa C: 100 µm
- Capa E: 1600 µm

El espesor total de las capas A y B que contienen polímeros fluorados permanece idéntico en los tubos de las dos estructuras. La naturaleza y la concentración del copolímero acrílico dentro de la capa B es variable.

Capa B	Fracción másica de copolímero acrílico en la capa B (%)	Estructura del tubo	Adhesión a t0 + 24 h (N/cm)	Adhesión a t0 + 1000 h en agua caliente (N/cm)	Adhesión a t0 + 2000 h en agua caliente (N/cm)
PVDF-2 + CA-1	10	S1	52,9 *3,8*	44,5 *3,8*	47,2 *2,7*
		S3	44,4 *1,2*	47,9 *3,1*	45,3 *2,9*
PVDF-2 + CA-2	6	S1	NP -	49,8 *3,1*	49,5 *3*
		S3	NP -	51,5 *4,2*	47,3 *1,9*

Tabla IV

Los datos presentados en la tabla IV muestran que las adhesiones interfaciales, incluso tras envejecimiento, no varían según la presencia de una capa interna sin copolímero acrílico. La elección del uso de esta capa adicional opcional depende entonces de otras propiedades buscadas tales como la permeabilidad, la sensibilidad química o el aspecto de la superficie del tubo.

REIVINDICACIONES

1. Estructura multicapa que comprende, en orden;

- una capa B que comprende al menos un polímero fluorado y un copolímero acrílico que comprende monómeros que tienen grupos funcionales X;

- una capa C que consiste en un primer polímero olefínico que comprende monómeros que tienen grupos funcionales Y capaces de interaccionar con los grupos funcionales X, siendo los monómeros que llevan los grupos funcionales Y epóxidos insaturados o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, y

- una capa E que comprende al menos un polímero, en especial, un polímero olefínico, incompatible con dicho polímero fluorado de dicha capa B.

2. Estructura multicapa según la reivindicación 1, que comprende además una capa A que comprende al menos un polímero fluorado, yuxtaponiéndose dicha capa A a la capa B.

3. Estructura multicapa según una de las reivindicaciones 1 y 2 que comprende, además, entre la capa C y la capa E, una capa intermedia D que comprende al menos un segundo polímero olefínico que comprende monómeros que tienen grupos funcionales Z capaces de interaccionar con dichos grupos funcionales Y, siendo diferente dicho segundo polímero olefínico del polímero o de los polímeros comprendidos en dicha capa C.

4. Estructura multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada porque dichos grupos funcionales X se escogen entre grupos carboxilo, anhídridos de ácido carboxílico y las mezclas de estos grupos.

5. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque:

- los epóxidos insaturados se escogen entre ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, así como los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos; y porque

- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados son el acetato de vinilo o el propionato de vinilo.

6. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada porque dichos grupos funcionales Z se escogen entre los ácidos carboxílicos insaturados, los ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados anhídridos.

7. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicho copolímero acrílico de dicha capa B contiene unidades de repetición de acrilato de alquilo, en especial, metacrilato de alquilo.

8. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicho copolímero acrílico de dicha capa B comprende, en peso, de 1 % a 50 %, preferiblemente de 1 % a 25 %, de monómeros que llevan funciones X.

9. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicha capa B está exenta de polímero alfa olefínico que comprende al menos un grupo funcional escogido entre un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo hidroxilo y un grupo epoxi.

10. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicho primer polímero olefínico de dicha capa C comprende en peso al menos 50 %, ventajosamente más de 60 % y preferiblemente al menos 65 % de comonómero etileno como complemento del comonómero polar insaturado que tiene grupos funcionales Y.

11. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicho primer polímero olefínico de dicha capa C es un terpolímero de etileno, de un comonómero polar insaturado que tiene grupos funcionales Y y de un (met)acrilato de alquilo, donde el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en especial el (met)acrilato de metilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo o de ciclohexilo.

12. Estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque dicho segundo polímero olefínico de dicha capa D se obtiene por injerto de al menos un monómero polar insaturado que tiene un grupo funcional Z sobre al menos un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y de un monómero polar insaturado escogido entre los ésteres alquílicos con grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono o los ésteres glicidílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, o las sales de ácidos carboxílicos insaturados o su mezcla.

13. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 caracterizada porque, cuando dicha estructura multicapa tiene eventualmente la capa A y las capas B, C y E, dicho polímero incompatible de la capa E se

escoge entre homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y de al menos otro monómero escogido entre alfa-olefinas, acrilatos de alquilo o acetatos de vinilo, y las mezclas de estos polímeros.

14. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12 caracterizada porque, cuando dicha estructura multicapa comprende una capa D, dicho polímero incompatible de dicha capa E se escoge entre homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y de una alfa-olefina y mezclas de estos polímeros.

15. Tubo caracterizado porque comprende una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y porque dicha capa E es la capa externa de dicho tubo.

16. Utilización del tubo según la reivindicación 15 para el transporte de fluidos, en especial de líquidos, y, en particular, de agua.

17. Utilización según la reivindicación 16 para el transporte de agua potable y, en especial, de agua caliente potable.