



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej  
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:  
**05.03.2004 04290605.7**

(13) **T3**  
(51) Int.Cl.  
**B32B 27/34 (2006.01)**

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:  
**08.08.2012 Europejski Biuletyn Patentowy 2012/32  
EP 1459885 B1**

---

(54) Tytuł wynalazku:

**Struktura wielowarstwowa na bazie poliamidów i kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi**

---

(30) Pierwszeństwo:  
**21.03.2003 FR 0303494**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**22.09.2004 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2004/39**

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:  
**31.01.2013 Wiadomości Urzędu Patentowego 2013/01**

(73) Uprawniony z patentu:  
**ARKEMA FRANCE, Colombes, FR**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**MARTIN BAUMERT, Serquigny, FR  
SÉBASTIEN MICHENEAU, Evreux Saint Michel, FR  
THIBAUT MONTANARI, Bernay, FR**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Agnieszka Jakobsche  
PATPOL  
KANCELARIA PATENTOWA SP. Z O.O.  
ul. Nowoursynowska 162 J  
02-776 Warszawa**

**PL/EP 1459885 T3**

---

**Uwaga:**

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

**Opis****[Dziedzina wynalazku]**

5 [0001] Niniejszy wynalazek dotyczy struktur na bazie poliamidów i kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi. Obejmują one w tej kolejności warstwę poliamidu, ewentualnie warstwę spoiwa i warstwę kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi. Te struktury są przydatne do sporządzania zbiorników, kontenerów, butelek, folii wielowarstwowych i rur. Można je wytwarzać przez współwyłaczanie lub współwyłaczanie z rozdmuchem. Korzystnie w tych wymienionych poprzednio przedmiotach warstwa kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi tworzy warstwę wewnętrzną stykającą się z płynem

10 składowanym lub transportowanym.

[0002] Zastosowanie szczególnie użyteczne dotyczy rur do obwodów chłodzenia silników spalinowych, takich jak silniki samochodów lub samochodów ciężarowych. Ciecze chłodzące są zazwyczaj roztworami wodnymi alkoholi, takich jak na przykład glikol etylenowy, glikol dietylenowy lub glikol propylenowy. Te rury powinny też mieć dobrą wytrzymałość mechaniczną i być odporne na otoczenie silnika (temperaturę, ewentualną obecność oleju). Rury te są wytwarzane przez współwyłaczanie różnych warstw według

15 zwykłych metod dla termoplastów. Mogą one być gładkie (o stałej średnicy) lub ożebrowane lub zawierać części ożebrowane i części gładkie.

**[Znany stan techniki i problem techniczny]**

[0003] Patent US 5560398 opisuje rury dla obwodu chłodzenia utworzone z warstwy zewnętrznej poliamidowej i warstwy wewnętrznej wybranej spośród poliolefin, polimerów fluorowanych, poliestrów i EVA

20 (kopolimerów etylenu i octanu winylu).

[0004] Patent US 5716684 opisuje rury do obwodu chłodzenia utworzone z warstwy zewnętrznej poliamidowej i warstwy wewnętrznej z PVDF. Spoiwo może być położone między tymi dwiema warstwami.

[0005] Patent US 5706864 opisuje rury dla obwodu chłodzenia utworzone z warstwy zewnętrznej poliamidowej i warstwy wewnętrznej albo z PDF, albo z poliolefiny, albo z poliolefiny szczepionej

25 bezwodnikiem kwasu karboksylowego. Spoiwo może być ułożone między tymi dwiema warstwami.

[0006] Patent US 5850855 opisuje rury dla obwodu chłodzenia utworzone w tej kolejności z warstwy zewnętrznej z poliamidu o końcach aminowych, z warstwy z polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym i z warstwy wewnętrznej z poliolefiny lub z HDPE (skrót High Density Polyethylene czyli polietylen o wysokiej gęstości) szczepionego przez silany. Według wariantu są one utworzone w tej

30 kolejności z warstwy zewnętrznej z poliamidu o końcach aminowych, z warstwy polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym i z warstwy wewnętrznej, którą stanowi mieszanina polipropylenu i elastomeru EPDM (elastomer etylen-propylen-dien).

[0007] Rury, które mają warstwę wewnętrzną z polimeru fluorowanego są bardzo odporne na płyn do

35 chłodzenia, ale są bardzo drogie i trudne do wyłaczania.

[0008] Obecnie znaleziono, że kopolimery szczepione blokami poliamidowymi wytrzymują szczególnie dobrze płyn do chłodzenia nawet w wysokiej temperaturze. Te polimery są znane jako takie, ale struktury na bazie poliamidów i tych polimerów nie były nigdy opisane.

[0009] Patent US 3976720 opisuje kopolimery szczepione blokami poliamidowymi i ich zastosowanie jako

40 kompatybilizatora w mieszaninach poliamidu i poliolefiny. Na początku prowadzi się polimeryzację kaprolaktamu w obecności N-heksyloaminy dla otrzymania PA 6 mającego koniec aminowy i koniec alkilowy. Potem ten PA 6 jest łączony z głównym łańcuchem utworzonym z kopolimeru etylenu i bezwodnika

maleinowego przez reakcję bezwodnika z końcem aminowym PA 6. Otrzymuje się w ten sposób kopolimer szczepiony blokami poliamidowymi, który jest stosowany w ilości od 2 do 5 części wagowych dla skompatybilizowania mieszanin zawierających 75 do 80 części PA 6 i 20 do 25 części polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE). W tych mieszaninach polietylen jest rozproszony w postaci kulek od 0,3 do 0,5  $\mu\text{m}$  w poliamidzie.

**[0010]** Patent US 3963799 jest bardzo zbliżony do poprzedniego, precyzuje się w nim, że moduł zginania mieszanin PA 6, HDPE i kompatybilizatora jest rzędu od 210000 psi do 350000 psi czyli 1400 do 2200 MPa.

**[0011]** Patent EP 1036817 opisuje szczepione kopolimery podobne do opisanych w patentach US cytowanych wyżej i ich zastosowanie jako pierwsze, do spoiwa do tuszów lub farb na podłożu z poliolefiny.

Do tego użytku kopolimery są stosowane w roztworze toluenu.

**[0012]** Patent US 5342886 opisuje mieszaniny polimerów zawierające kompatybilizator i szczególnie mieszaniny poliamidu i polipropylenu. Kompatybilizator jest utworzony z głównego łańcucha polipropylenu, z którym są związane grupy szczepione z poliamidu. Sporządza się ten kompatybilizator z polipropylenu homopolimeru lub kopolimeru (główny łańcuch), na którym szczepi się bezwodnik maleinowy. Oddzielnie wytwarza się poliamid z końcem monoaminowym, to znaczy mającym koniec aminowy i koniec alkilowy. Potem przez zmieszanie w stanie stopionym poliamid monoaminowy zostaje przyłączony do głównego łańcucha polipropylenu przez reakcję między grupą funkcyjną aminową i bezwodnikiem maleinowym.

**[0013]** Zgłoszenie patentowe WO 0228959 opisuje mieszaniny zawierające wagowo, przy czym całość wynosi 100%, 1 do 100% kopolimeru szczepionego blokami poliamidowymi, utworzonego z głównego łańcucha poliolefinowego i średnio co najmniej jednej grupy szczepionej z poliamidu, w którym:

- grupy szczepione są związane z głównym łańcuchem przez reszty monomeru nienasyconego (X) zawierającego grupę funkcyjną zdolną do reagowania z poliamidem o końcu aminowym,
- reszty monomeru nienasyconego (X) są złączone z głównym łańcuchem przez szczepienie lub kopolimeryzację od jego podwójnego wiązania,

- 99 do 0% poliolefiny giętkiej z modułem sprężystym zginania poniżej 150 MPa w 23°C i wykazującym temperaturę topnienia kryształów zawartą między 60°C i 100°C.

**[0014]** Te mieszaniny są użyteczne do sporządzania klejów, folii, zbiorników, geomembran wykonanych przez wytłaczanie, kalandrowanie lub powlekanie na gorąco/formowanie, warstw ochronnych do kabli elektrycznych i skór według techniki slush molding.

**[0015]** Patent US 5278229 opisuje kompozycję na bazie poliolefiny obejmującą:

- od 50 do 99,5% wagowego poliolefiny;
- od 4 do 35% wagowych kopolimeru zmydlonego etylenu i octanu winylu;
- od 1 do 15% polimeru otrzymanego przez poliolefinę szczepioną kwasem karboksylowym przereagowaną z poliamidem.

**[0016]** Dokument EP 0568707 A1 opisuje w zastrzeżeniu 5 kompozycję obejmującą:

- od 70 do 99% masowych kopolimeru etylenowego zawierającego etylen, bezwodnik kwasu i inny komonomer; oraz
- od 1 do 30% masowych kopoliamidu.

**[0017]** Ta kompozycja typu hot-melt może być stosowana jako warstwa przyczepna w materiałach, takich jak pianki poliuretanowe lub części wtryskiwane z polipropylenu.

**[Krótki opis wynalazku]**

**[0018]** Niniejszy wynalazek dotyczy struktury wielowarstwowej na bazie poliamidów i kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi, obejmującej w tej kolejności:

a) pierwszą warstwę (1) utworzoną z poliamidu (A) lub też mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej,

b) ewentualnie warstwę (2 bis) spoiwa,

c) warstwę (2) utworzoną z kopolimeru szczepionego blokami poliamidowymi utworzonego z głównego łańcucha poliolefinowego i z co najmniej jednej grupy szczepionej z poliamidu, w którym:

- grupy szczepione są związane z głównym łańcuchem przez reszty monomeru nienasyconego (X) zawierającego grupę funkcyjną zdolną do reagowania z poliamidem mającym koniec aminowy,

- reszty monomeru nienasyconego (X) są umocowane na głównym łańcuchu przez szczepienie lub kopolimeryzację od jego podwójnego wiązania,

- przy czym warstwy (1), (2 bis) i (2) są kolejne i przylegają do siebie w ich odpowiedniej strefie kontaktu.

**[0019]** Według wariantu struktura zawiera warstwę (3) z poliamidu lub poliolefiny, przy czym ta warstwa jest ułożona od strony warstwy (2) i ewentualna warstwa spoiwa (3 bis) jest ułożona między warstwą (2) i warstwą (3).

**[0020]** Te struktury są przydatne do wykonania zbiorników, kontenerów, butelek, folii wielowarstwowych i rur. Mogą być wytwarzane przez współwytłaczanie lub współwytłaczanie z rozdmuchem.

**[0021]** Wynalazek dotyczy też tych zbiorników, kontenerów, butelek, folii wielowarstwowych i rur.

**[0022]** Korzystnie w tych przedmiotach podanych poprzednio warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną w kontakcie z płynem składowanym lub transportowanym.

**[0023]** Wynalazek dotyczy też tych zbiorników, kontenerów, butelek, folii wielowarstwowych i rur, w których warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną kontaktującą się z płynem składowanym lub transportowanym.

**[0024]** Zastosowanie szczególnie użyteczne dotyczy rur do obwodów chłodzenia silników spalinowych, takich jak silniki samochodów lub samochodów ciężarowych.

**[0025]** Według innej postaci wynalazek dotyczy też przedmiotów jednowarstwowych, takich jak zbiorniki, kontenery, butelki, folie i rury utworzone z materiału z wyżej wymienionej warstwy (2).

**[0026]** Wynalazek dotyczy też zastosowania tych przedmiotów.

#### **[Szczegółowy opis wynalazku]**

**[0027]** Jeśli chodzi o warstwę (1) z poliamidu (A), przez poliamid rozumie się produkty kondensacji:

- jednego lub kilku aminokwasów, takich jak kwas aminokapronowy, amino-7-heptanowy, amino-11-undekanowy i amino-12-dodekanowy, jednego lub kilku laktamów, takich jak kaprolaktam, enantolaktam i laurylolaktam;

**[0028]** Korzystnie w tych wymienionych uprzednio przedmiotach warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną w kontakcie z płynem składowanym lub transportowanym.

**[0029]** Wynalazek dotyczy też tych zbiorników, kontenerów, butelek, folii wielowarstwowych i rur, w których warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną w kontakcie z płynem składowanym lub transportowanym.

**[0030]** Zastosowanie szczególnie użyteczne dotyczy rur do obwodów chłodzenia silników spalinowych, takich jak silniki samochodów lub samochodów ciężarowych.

[Szczegółowy opis wynalazku]

**[0031] Odnośnie warstwy (1) z poliamidu (A), przez poliamid rozumie się** produkty kondensacji:

- 5 - jednego lub kilku aminokwasów, takich jak kwas aminokapronowy, amino-7-heptanowy, amino-11-undekanowy i amino-12-dodekanowy, jednego lub kilku laktamów, takich jak kaprolaktam, enantolaktam i laurylolaktam;
- 10 - jednej lub kilku soli lub mieszanin diamin, takich jak heksametylenodiamina, dodekametylenodiamina, meta-ksylilenodiamina, bis-p-aminocykloheksylometan i trimetyloheksametylenodiamina z dikwasami, takimi jak kwas izoftalowy, tereftalowy, adypinowy, azelainowy, suberynowy, sebacynowy i dodekanodikarboksylowy.

**[0032]** Jako przykład poliamidu można cytować PA 6 i PA 6-6.

15 **[0033]** Można też stosować korzystnie kopoliamidy. Można wymienić kopoliamidy powstałe z kondensacji co najmniej dwóch kwasów alfa,omega-aminokarboksylowych lub dwóch laktamów lub laktamu i kwasu alfa,omega-aminokarboksylowego. Można też wymienić kopoliamidy.

20 **[0034]** Jako przykłady kopoliamidów można cytować kopolimery kaprolaktamu i laurylolaktamu (PA 6/12), kopolimery kaprolaktamu, kwasu adypinowego i heksametylenodiaminy (PA 6/6-6), kopolimery kaprolaktamu, laurylolaktamu, kwasu adypinowego i heksametylenodiaminy (PA 6/12/6-6), kopolimery kaprolaktamu, laurylolaktamu, kwasu amino-11-undekanowego, kwasu azelainowego i heksametylenodiaminy (PA 6/6-9/11/12), kopolimery kaprolaktamu, laurylolaktamu, kwasu amino-11-undekanowego, kwasu adypinowego i heksametylenodiaminy (PA 6/6-6/11/12), kopolimery laurylolaktamu, kwasu azelainowego i heksametylenodiaminy (PA 6-9/12).

**[0035]** Korzystnie kopoliamid jest wybrany spośród PA 6/12 i PA 6/6-6.

25 **[0036]** Można stosować mieszaniny poliamidu. Korzystnie lepkość względna poliamidów, mierzona w 1% roztworze w kwasie siarkowym w 20°C, jest zawarta między 1,5 i 6.

**[0037]** Nie wykracza się poza ramy wynalazku, zastępując część poliamidu (A) przez kopolimer z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi, to znaczy stosując mieszaninę obejmującą co najmniej jeden z poliamidów poprzednich i co najmniej jeden kopolimer z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi.

30 **[0038]** Kopolimery z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi są wynikiem kopolikondensacji sekwencji poliamidów o końcach reaktywnych z sekwencjami polieterowymi o końcach reaktywnych, takimi jak, między innymi:

1) sekwencji poliamidowych o końcach z łańcucha diamin z sekwencjami polioksyalkilenowymi o końcach z łańcuchów dikarboksylowych.

35 2) sekwencji poliamidowych o końcach z łańcuchów dikarboksylowych z sekwencjami polioksyalkilenowymi o końcach z łańcucha diamin otrzymanych przez cyjanoetylowanie i uwodornienie alifatycznych sekwencji polioksyalkilenowych alfa,omega-dihydroksylowanych nazywanymi polieterodiolami.

40 3) sekwencji poliamidowych o końcach z łańcuchów dikarboksylowych z polieterodiolami, przy czym otrzymane produkty stanowią, w tym szczególnym przypadku, polieteroestroamidy. Stosuje się korzystnie te kopolimery.

**[0039]** Sekwencje poliamidowe o końcach z łańcuchów dikarboksylowych pochodzą, na przykład, z kondensacji kwasów alfa,omega-aminokarboksylowych, laktamów lub dikwasów karboksylowych i diamin w obecności dikwasu karboksyłowego ogranicznika łańcucha.

**[0040]** Polieter może być na przykład glikolem poli(oksy)etylenowym (PEG), glikolem polipropylenowym (PPG) lub glikolem politetrametylenowym (PTMG). Ten ostatni jest także nazywany politetrahydrofuranem (PTHF).

**[0041]** Masa molowa liczbowo średnia  $M_n$  sekwencji poliamidowych jest zawarta między 300 i 15 000 i korzystnie między 600 i 5 000. Masa  $M_n$  sekwencji polieterowych jest zawarta między 100 i 6 000 i korzystnie między 200 i 3 000.

**[0042]** Polimery z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi mogą też zawierać ugrupowania rozłożone losowo. Te polimery mogą być wytworzone przez jednoczesną reakcję polieteru i prekursorów bloków poliamidowych.

**[0043]** Można na przykład poddać reakcji polieterodiol, laktam (lub alfa,omega-aminokwas) i dikwas ogranicznik łańcucha w obecności niewielkiej ilości wody. Otrzymuje się polimer mający zasadniczo bloki polieterowe, bloki poliamidowe o długości bardzo zmiennej, ale też różne grupy reaktywne przereagowane losowo, które są rozłożone statystycznie wzdłuż łańcucha polimeru.

**[0044]** Te polimery z blokami poliamidowymi i blokami eterowymi, które pochodzą z kopolikondensacji sekwencji poliamidowych i polieterowych wytworzonych przedtem lub z reakcji w jednym etapie, wykazują na przykład twardość Shore D, mogącą się zawierać między 20 i 75 i korzystnie między 30 i 70, i lepkość własną między 0,8 i 2,5 mierzoną w meta-krezolu w 250°C dla początkowego stężenia 0,8 g/100 ml. MFI mogą być zawarte między 5 i 50 (235°C pod obciążeniem 1 kg)

**[0045]** Bloki polieterodiolowe są stosowane albo jako takie i kopolikondensowane z blokami poliamidowymi o końcach karboksyłowych, albo są aminowane dla przekształcenia w polieterodiaminy i kondensowane z blokami poliamidowymi o końcach karboksyłowych. Mogą też być zmieszane z prekursorami poliamidu i ogranicznikiem łańcucha dla wytworzenia polimerów z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi mającymi ugrupowania rozłożone statystycznie.

**[0046]** Polimery z blokami poliamidowymi i polieterowymi są opisane w patentach US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 i US 4 332 920.

**[0047]** Stosunek wagowy ilości kopolimeru z blokami poliamidowymi i blokami polieterowymi do ilości poliamidu jest zawarty korzystnie między 10/90 i 60/40. Można cytować na przykład mieszaniny (i) PA 6 i (ii) kopolimeru z blokami PA 6 i blokami PTMG i mieszaniny (i) PA 6 i (ii) kopolimeru z blokami PA 12 i blokami PTMG.

**[0048]** Ten poliamid (A) stanowi korzystnie PA 11 lub PA 12. Korzystnie ten poliamid z warstwy (1) jest plastyfikowany zwykłymi plastyfikatorami, takimi jak n-butylobenzenosulfonamid (BBSA), kopolimery obejmujące bloki poliamidowe i bloki polieterowe, EPR i EPR z grupami maleinianowymi.

**[0049]** Jeśli chodzi o warstwę (1) z mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, poliamid można wybrać spośród poliamidów poprzednich. Stosuje się korzystnie PA 6, PA 6-6 i PA 6/6-6.

**[0050]** Co do poliolefiny (B) z mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, można do niej wprowadzać grupy funkcyjne lub ich nie wprowadzać, albo może być mieszaniną co najmniej jednej poliolefiny z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi i/lub co najmniej jednej poliolefiny bez

wprowadzonych grup funkcyjnych. Dla uproszczenia opisano poniżej poliolefiny z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) i poliolefiny bez wprowadzonych grup funkcyjnych (B2).

**[0051]** Poliolefina bez wprowadzonych grup funkcyjnych (B2) stanowi klasycznie homopolimer lub kopolimer alfa-olefin lub diolefin, takich jak na przykład etylen, propylen, buten-1, okten-1, butadien. Jako przykład można wymienić:

- homopolimery i w szczególności kopolimery polietylenu, w szczególności LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyethylene czyli liniowy polietylen o niskiej gęstości), VLDPE (very low density polyethylene czyli polietylen o bardzo niskiej gęstości) i polietylen metalocenowy;
- homopolimery lub kopolimery propylenu;
- kopolimery etylen/alfa-olefina, takie jak etylen/propylen, EPR(skrót od ethylene-propylene-rubber) i etylen/propylen/dien (EPDM);
- kopolimery blokowe styren/etylen-buten/styren (SEBS), styren/butadien/styren (SBS), styren/izopren/styren (SIS), styren/etylen-propylen/styren (SEPS);
- kopolimery etylenu z co najmniej jednym produktem wybranym spośród soli lub estrów nienasyconych kwasów karboksylowych, takich jak (met)akrylan alkilu (na przykład akrylan metylu), lub estry winylowe kwasów nasyconych karboksylowych, takie jak octan winylu (EVA), przy czym udział komonomeru może sięgać 40% wagowych.

**[0052]** Poliolefina z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) może stanowić polimer alfa-olefin zawierających ugrupowania reaktywne (grupy funkcyjne); takie ugrupowania reaktywne są grupami funkcyjnymi kwasów, bezwodników lub epoksy. Jako przykład można wymienić poliolefiny cytowane poprzednio (B2) szczepione albo ko- lub terpolimeryzowane przez nienasycone epoksydy, takie jak (met)akrylan glicydylu, lub przez kwasy karboksylowe, albo odpowiednie sole lub estry, takie jak kwas (met)akrylowy (może on być zubożniony całkowicie lub częściowo przez metale, takie jak Zn itp.) lub też przez bezwodniki kwasów karboksylowych, takie jak bezwodnik maleinowy. Poliolefina z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi jest na przykład mieszaniną PE/EPR, w której stosunek wagowy może zmieniać się w szerokich granicach, na przykład między 40/60 i 90/10, przy czym wymieniona mieszanina jest współszczepiona bezwodnikiem, zwłaszcza bezwodnikiem maleinowym, według wskaźnika szczepienia na przykład od 0,01 do 5% wagowych.

**[0053]** Poliolefinę z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) można wybrać spośród następujących (ko)polimerów, szczepionych bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, w których wskaźnik szczepienia wynosi na przykład od 0,01 do 5% wagowych:

- PE, PP, kopolimerów etylenu z propylenem, butenem, heksenem, lub oktenem, zawierających na przykład od 35 do 80% wagowych etylenu;
- kopolimerów etylen/alfa-olefina, takich jak etylen/propylen, EPR (skrót z ethylene-propylene-rubber) i etylen/propylen/dien (EPDM).
- kopolimerów blokowych styren/etylen-buten/styren (SEBS), styren/butadien/styren (SBS), styren/izopren/styren (SIS), styren/etylen-propylen/styren (SEPS),
- kopolimerów etylenu i octanu winylu (EVA), zawierających do 40% wagowych octanu winylu,
- kopolimerów etylenu i (met)akrylanu alkilu, zawierających do 40% wagowych (met)akrylanu alkilu,
- kopolimerów etylenu i octanu winylu (EVA) oraz (met)akrylanu alkilu, zawierających do 40% wagowych komonomerów.

**[0054]** Poliolefina z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) może też być wybrana spośród kopolimerów etylen/propylen z przewagą propylenu, szczepionych bezwodnikiem maleinowym, potem kondensowanych z poliamidem (lub oligomerem poliamidu) monoaminowanym (produkty opisane w EP-A-0342066).

5 **[0055]** Poliolefina z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) może też być ko- lub terpolimerem co najmniej następujących ugrupowań: (1) etylenu, (2) (met)akrylanu alkilu lub estru winylowego nasyconego kwasu karboksylowego i (3) bezwodnika, takiego jak bezwodnik maleinowy lub kwas (met)akrylowy lub epoksy, taki jak (met)akrylan glicydylu.

10 **[0056]** Jako przykład poliolefiny z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi tego ostatniego typu, można wymienić następujące kopolimery, gdzie etylen stanowi korzystnie co najmniej 60% wagowych i gdzie termonomer (grupa funkcyjna) stanowi na przykład od 0,1 do 10% wagowych kopolimeru:

- kopolimery etylen/(met)akrylan alkilu/kwas (met)akrylowy lub bezwodnik maleinowy lub metakrylan glicydylu;
  - kopolimery etylen/octan winylu/bezwodnik maleinowy lub metakrylan glicydylu;
  - kopolimery etylen/octan winylu lub (met)akrylan alkilu/kwas (met)akrylowy, albo bezwodnik maleinowy,
- 15 lub metakrylan glicydylu.

**[0057]** W kopolimerach, wymienionych poprzednio, kwas (met)akrylowy może być przeprowadzony w sól Zn lub Li.

20 **[0058]** Termin „(met)akrylan alkilu” w (B1) lub (B2) oznacza metakrylany i akrylany alkilu zawierającego C<sub>1</sub> do C<sub>8</sub> i można je wybrać spośród akrylanu metylu, akrylanu etylu, akrylanu n-butylu, akrylanu izobutylu, akrylanu etylo-2-heksylu, akrylanu cykloheksylu, metakrylanu metylu i metakrylanu etylu.

25 **[0059]** Ponadto poliolefiny wymienione wyżej (B1) mogą też być sieciowane każdym sposobem lub odpowiednim środkiem (diepoksydem, dikwasem, nadtlęnikiem itp.); termin poliolefina z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi obejmuje też mieszaniny poliolefin wymienionych wyżej z reaktywną digrupą funkcyjną, taką jak dikwas, dibezwodnik, diepoksy itp. zdolną do reagowania z nimi lub mieszaninami co najmniej dwóch poliolefin z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi, mogącymi reagować między sobą.

**[0060]** Kopolimery wymienione wyżej, (B1) i (B2), mogą być kopolimeryzowane w sposób statyczny lub sekwencyjny i stanowią strukturę liniową lub rozgałęzioną.

30 **[0061]** Ciężar cząsteczkowy, wskaźnik MFI, gęstość tych poliolefin mogą też zmieniać się w dużej mierze, co będzie oceniał specjalista. MFI, skrót Melt Flow Index, jest wskaźnikiem płynięcia w stanie stopionym. Mierzy się go według normy ASTM 1238.

35 **[0062]** Korzystnie poliolefiny (B2) bez wprowadzonych grup funkcyjnych są wybrane spośród homopolimerów lub kopolimerów polipropylenu i każdego homopolimeru etylenu lub kopolimeru etylenu i komonomeru typu wyższej alfa-olefiny, takiej jak buten, heksen, okten lub 4-metylo-1-penten. Można wymienić na przykład PP, PE o wysokiej gęstości, PE o średniej gęstości, PE liniowy o niskiej gęstości, PE o niskiej gęstości, PE o bardzo niskiej gęstości. Te polietyleny są znane fachowcowi jako produkty według sposobu „rodnikowego”, według katalizy typu „Ziegler” lub bardziej ostatnio, według katalizy nazwanej „metalocenową”.

40 **[0063]** Korzystnie poliolefiny z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi (B1) są wybrane spośród każdego polimeru obejmującego ugrupowania alfa-olefin i ugrupowania niosące polarne grupy funkcyjne reaktywne, jak grupy funkcyjne epoksy, kwasu karboksylowego lub bezwodnika kwasu karboksylowego. Jako przykłady takich polimerów można wymienić terpolimery etylenu, akrylanu alkilu i bezwodnika maleinowego lub metakrylanu glicydylu, jak Lotader® od Zgłaszającego lub poliolefiny szczepione przez bezwodnik



maleinowy, jak Orevac® od Zgłaszającego, jak też terpolimery etylenu, akrylanu alkilu i kwasu (met)akrylowego lub terpolimery etylen-octan winylu-bezwodnik maleinowy. Można wymienić także homopolimery lub kopolimery polipropylenu szczepione przez bezwodnik kwasu karboksylowego, potem kondensowane z poliamidami lub oligomerami monoaminowymi poliamidu.

5 **[0064]** MFI dla (A), MFI dla (B1) i (B2) można wybrać w szerokim zakresie, jest jednak zalecane dla ułatwienia dyspersji (B), żeby lepkości (A) i (B) niewiele się różniły.

**[0065]** Dla małych zawartości (B), na przykład 10 do 15 części, wystarczy stosować poliolefinę (B2) bez wprowadzonych grup funkcyjnych. Zawartość (B2) i (B1) w fazie (B) zależy od ilości grup funkcyjnych obecnych w (B1), jak też ich reaktywności. Korzystnie bierze się stosunki wagowe (B1)/(B2) wynoszące od 10 5/35 do 15/25. Można także stosować tylko mieszaninę poliolefin (B1), aby uzyskać sieciowanie.

**[0066]** Mieszanina poliamidu (A) i poliolefiny (B) jest na matrycy poliamidowej. Zwykle wystarczy, aby udział poliamidu w mieszaninie poliamidu (A) i poliolefiny (B) wyniósł co najmniej 40% wagowych i korzystnie między 40 i 75%, a lepiej między 50 i 75%, aby była matryca poliamidowa. Jest to przypadek trzech pierwszych korzystnych postaci mieszaniny poliamidu i poliolefiny. W czwartej korzystnej postaci faza poliolefiny jest usieciowana, co zapewnia, że nie ma inwersji fazy i że pozostaje w matrycy poliamidowej.

15 **[0067]** Według pierwszej korzystnej postaci mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, poliolefina (B) obejmuje (i) polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) i (ii) mieszaninę polietylenu (C1) i polimeru (C2) wybranego spośród elastomerów, polietylenów o bardzo niskiej gęstości i kopolimerów etylenu, przy czym mieszanina (C1)+(C2) jest współszczepiona przez nienasycony kwas karboksylowy lub 20 bezwodnik nienasyconego kwasu karboksylowego.

**[0068]** Według wariantu tej pierwszej postaci wynalazku, poliolefina (B) obejmuje (i) polietylen o wysokiej gęstości (HDPE), (ii) polimer (C2) wybrany spośród elastomerów, polietylenów o bardzo niskiej gęstości i kopolimerów etylenu, przy czym (C2) jest szczepiony przez nienasycony kwas karboksylowy lub bezwodnik nienasyconego kwasu karboksylowego i (iii) polimer (C'2) wybrany spośród elastomerów, polietylenów o 25 bardzo niskiej gęstości i kopolimerów etylenu.

**[0069]** Według drugiej korzystnej postaci mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, poliolefina (B) obejmuje (i) polipropylen i (ii) poliolefinę, która jest wynikiem reakcji poliamidu (C4) z kopolimerem (C3) obejmującym propylen i monomer nienasycony X, szczepiony lub kopolimeryzowany.

30 **[0070]** Według trzeciej korzystnej postaci mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, poliolefina (B) obejmuje (i) polietylen typu EVA, LLDPE, VLDPE lub metalocenu i (ii) kopolimer etylen-(met)akrylan alkilu-bezwodnik maleinowy.

**[0071]** Według czwartej korzystnej postaci mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej, poliolefina obejmuje dwa polimery z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi obejmujące co 35 najmniej 50% molowych ugrupowań etylenowych i mogące reagować dla utworzenia fazy usieciowanej. Według wariantu poliamid (A) jest wybrany spośród mieszanin (i) poliamidu i (ii) kopolimeru z blokami PA 6 i blokami PTMG i mieszanin (i) poliamidu i (ii) kopolimeru z blokami PA 12 i blokami PTMG; przy czym stosunek wagowy ilości kopolimeru i poliamidu jest zawarty między 10/90 i 60/40.

40 **[0072]** Jeśli chodzi o warstwy spoiwa (2 bis) i (3 bis), określa się w ten sposób każdy produkt, który umożliwia dobrą przyczepność między omawianymi warstwami. Spoiwo jest wybrane korzystnie spośród poliolefin z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi i kopoliamidów.

**[0073]** Jako przykład spoiwa na bazie poliolefin z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi można wymienić:

- polietylen, polipropylen, kopolimery etylenu i co najmniej jednej alfa-olefiny, mieszaniny tych polimerów, przy czym wszystkie te polimery są szczepione przez bezwodniki nienasyconych kwasów karboksylowych, takie jak na przykład bezwodnik maleinowy, lub mieszaniny tych polimerów szczepionych i tych polimerów nieszczepionych,
- kopolimery etylenu z co najmniej jednym produktem wybranym spośród (i) nienasyconych kwasów karboksylowych, ich soli, ich estrów, (ii) estrów winylowych nasyconych kwasów karboksylowych, (iii) nienasyconych kwasów dikarboksylowych, ich soli, ich estrów, ich półestrów, ich bezwodników, (iv) nienasyconych epoksydów; przy czym te kopolimery mogą być szczepione przez bezwodniki nienasyconych kwasów dikarboksylowych, takie jak bezwodnik maleinowy lub epoksydy nienasycone, takie jak metakrylan glicydyłu.

**[0074]** Co do spoiw typu kopoliamidów nadających się do użycia w niniejszym wynalazku, mają one temperaturę topnienia (norma DIN 53736B) zawartą między 60 i 200°C i ich lepkość względna w roztworze może być zawarta między 1,3 i 2,2 (norma DIN 53727, rozpuszczalnik m-krezol, stężenie 0,5 g/100 ml, temperatura 25°C, wiskozymetr Ubbelohde). Ich reologia w stanie stopionym jest korzystnie zbliżona do reologii materiałów warstwy zewnętrznej i warstwy wewnętrznej.

**[0075]** Kopoliamidy pochodzą na przykład z kondensacji kwasów alfa,omega-aminokarboksylowych, laktamów lub dikwasów karboksylowych i diamin.

**[0076]** Według pierwszego typu kopoliamidy są wynikiem kondensacji co najmniej dwóch kwasów alfa,omega-aminokarboksylowych lub co najmniej dwóch laktamów zawierających od 6 do 12 atomów węgla lub laktamu i kwasu aminokarboksylowego nie zawierających tej samej ilości atomów węgla, ewentualnie w obecności ogranicznika łańcucha, którym może być na przykład monoamina lub diamina, albo monokwas karboksylowy lub dikwas karboksylowy. Wśród ograniczników łańcucha można wymienić zwłaszcza kwas adypinowy, kwas azelainowy, kwas stearynowy, dodekanodiaminę. Kopoliamidy tego pierwszego typu mogą obejmować też ugrupowania, które są resztami diamin i dikwasów karboksylowych.

**[0077]** Jako przykład kwasu dikarboksylowego można wymienić kwas adypinowy, kwas nonanodiowy, kwas sebacynowy i kwas dodekanodiowy.

**[0078]** Jako przykład kwasu alfa,omega-aminokarboksylowego można wymienić kwas aminokapronowy, kwas aminoundekanowy i kwas aminododekanowy.

**[0079]** Jako przykład laktamu można wymienić kaprolaktam i laurylolaktam (2-azacyklotridekanon).

**[0080]** Według drugiego typu kopoliamidy są wynikiem kondensacji co najmniej jednego kwasu alfa,omega-aminokarboksylowego (lub laktamu), co najmniej jednej diaminy i co najmniej jednego dikwasu karboksylowego. Kwas alfa,omega-aminokarboksylowy, laktam i dikwas karboksylowy można wybrać spośród wymienionych wyżej.

**[0081]** Diamina może stanowić diaminę alifatyczną rozgałęzioną, liniową lub cykliczną, albo też arylową.

**[0082]** Jako przykłady można wymienić heksametylenodiaminę, piperazynę, izoforonodiaminę (IPD), metylopentametylenodiaminę (MPDM), bis(aminocykloheksylo)metan (BACM), bis(3-metylo-4-aminocykloheksylo)metan (BMACM).

**[0083]** Sposoby wytwarzania kopoliamidów są znane w uprzednim stanie techniki i te kopoliamidy można wytwarzać przez polikondensację, na przykład w autoklawie.

- [0084] Według trzeciego typu kopoliamidy** są mieszaniną kopoliamidu 6/12 bogatego w 6 i kopoliamidu 6/12 bogatego w 12. Co do mieszaniny kopoliamidów 6/12, jeden zawiera wagowo więcej 6 niż 12 i drugi więcej 12 niż 6, kopoliamid 6/12 powstaje z kondensacji kaprolaktamu z laurylolaktamem. Jest jasne, że „6” oznacza ugrupowania pochodne kaprolaktamu i „12” oznacza ugrupowania pochodne laurylolaktamu. Nie wykracza się poza ramy wynalazku, jeśli kaprolaktam byłby zastąpiony w całości lub części przez kwas aminokapronowy, również laurylolaktam może być zastąpiony przez kwas aminododekanowy. Te kopoliamidy mogą obejmować inne ugrupowania pod warunkiem, że stosunki zawartości 6 i 12 będą respektowane.
- [0085]** Korzystnie kopoliamid bogaty w 6 obejmuje 60 do 90% wagowych 6 na odpowiednio 40 do 10% dla 12.
- [0086]** Korzystnie kopoliamid bogaty w 12 obejmuje 60 do 90% wagowych 12 na odpowiednio 40 do 10% dla 6.
- [0087]** Co do stosunku kopoliamidu bogatego w 6 i kopoliamidu bogatego w 12, mogą one stanowić, wagowo, od 40/60 do 60/40 i korzystnie 50/50.
- [0088]** Te mieszaniny kopoliamidów mogą też obejmować do 30 części wagowych innych (ko)poliamidów lub poliolefin szczepionych na 100 części kopoliamidów bogatych w 6 i bogatych w 12.
- [0089]** Te kopoliamidy wykazują temperaturę topnienia (norma DIN 53736B) zawartą między 60 i 200°C i ich lepkość względna w roztworze może być zawarta między 1,3 i 2,2 (norma DIN 53727, rozpuszczalnik m-krezol, stężenie 0,5 g/100 ml, temperatura 25°C, wiskozymetr Ubbelohde). Ich reologia w stanie stopionym jest korzystnie zbliżona do reologii materiałów warstw przyległych. Te produkty wytwarza się metodami zwykłymi dla poliamidów. Sposoby są opisane w patentach US 4424864, US 4483975, US 4774139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 i US 5254641.
- [0090] Co do kopolimeru szczepionego blokami poliamidowymi,** można go otrzymać przez reakcję poliamidu o końcu aminowym z resztami monomeru nienasyconego X związanego przez szczepienie lub kopolimeryzację z głównym łańcuchem poliolefiny.
- [0091] Ten monomer X** może stanowić na przykład epoksyd nienasycony lub bezwodnik nienasyconego kwasu karboksylowego. Bezwodnik nienasyconego kwasu karboksylowego może być wybrany na przykład spośród bezwodnika maleinowego, itakonowego, cytrakonowego, allilobursztynowego, cykloheks-4-eno-1,2-dikarboksylowego, 4-metylenocykloheks-4-eno-1,2-dikarboksylowego, bicyklo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dikarboksylowego i x-metylobicyklo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dikarboksylowego. Stosuje się korzystnie bezwodnik maleinowy. Nie wykracza się poza ramy wynalazku, zastępując całość lub część bezwodnika przez nienasycony kwas karboksylowy, taki jak na przykład kwas (met)akrylowy. Jako przykład nienasyconych epoksydów, można wymienić:
- alifatyczne estry i etery glicydylu, takie jak eter allilowoglicydylowy, eter winylowoglicydylowy, maleinian i itakonian glicydylu, (met)akrylan glicydylu, oraz
  - alicykliczne estry i etery glicydylu, takie jak eter 2-cykloheksen-1-ylowoglicydylowy, karboksylan cyklohekseno-4,5-diglicydylu, karboksylan cyklohekseno-4-glicydylu, karboksylan 5-norborneno-2-metylo-2-glicydylu i dikarboksylan endo-cis-bicyklo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicydylu.
- [0092] Jeśli chodzi o główny łańcuch poliolefinowy,** poliolefiny mogą stanowić poliolefiny bez wprowadzonych grup funkcyjnych, wymienione wyżej w mieszaninach poliamidu (A) i poliolefiny (B).

**[0093]** Korzystnie główne łańcuchy poliolefinowe, z którymi są związane reszty X, stanowią polietyleny szczepione przez X lub kopolimery etylenu i X, które otrzymuje się na przykład przez polimeryzację rodnikową.

**[0094]** Co do polietylenów, na których zaszczepiono X, przez polietylen rozumie się homo- lub kopolimery.

5 **[0095]** Jako komonomery, można wymienić:

- alfa-olefiny, korzystnie zawierające od 3 do 30 atomów węgla. Przykłady cytowano wyżej. Te alfa-olefiny mogą być stosowane pojedynczo lub w mieszaninie dwóch lub więcej niż dwie,
- estry nienasyconych kwasów karboksylowych, takie jak na przykład (met)akrylany alkilu, przy czym alkile mogą zawierać do 24 atomów węgla; przykładami akrylanu lub metakrylanu alkilu są zwłaszcza
- 10 metakrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan izobutylu, akrylan 2-etyloheksylu,
- estry winylowe nasyconych kwasów karboksylowych, takie jak na przykład octan lub propionian winylu,
- dieny, takie jak na przykład 1,4-heksadien,
- polietylen może obejmować kilka komonomerów wymienionych poprzednio.

15 **[0096]** Korzystnie polietylen, który może stanowić mieszaninę kilku polimerów, obejmuje co najmniej 50% i korzystnie ponad 75% (molowych) etylenu, jego gęstość może być zawarta między 0,86 i 0,98 g/cm<sup>3</sup>. MFI (wskaźnik lepkości w 190°C, 2,16 kg) jest zawarty korzystnie między 5 i 100 g/10 minut.

**[0097]** Jako przykład polietylenów można wymienić:

- polietylen o niskiej gęstości (LDPE)
- polietylen o wysokiej gęstości (HDPE)
- 20 - polietylen liniowy o niskiej gęstości (LLDPE)
- polietylen o bardzo niskiej gęstości (VLDPE)
- polietylen otrzymany przez katalizę metalocenową,
- elastomery EPR (ethylene-propylene-rubber),
- elastomery EPDM (etylen-propylen-dien),
- 25 - mieszaniny polietylenu z EPR lub EPDM,
- kopolimery etylen-(met)akrylan alkilu, które mogą zawierać do 60% wagowych (met)akrylanu i korzystnie 2 do 40%.

**[0098]** Szczepienie jest operacją znaną jako taka.

30 **[0099]** Co do kopolimerów etylenu i X, to znaczy takich, w których X nie jest szczepiony, są to kopolimery etylenu, X i ewentualnie innego monomeru, który można wybrać spośród komonomerów, jakie wymieniono wyżej dla kopolimerów etylenu przeznaczonych do szczepienia.

**[0100]** Korzystnie stosuje się kopolimery etylen-bezwodnik maleinowy i etylen-(met)akrylan alkilu-bezwodnik maleinowy. Te kopolimery obejmują od 0,2 do 10% wagowych bezwodnika maleinowego, od 0 do 40% i

35 (Met)akrylany alkilu już zostały opisane wyżej. Temperatura topnienia jest zawarta między 60 i 100°C.

**[0101]** Korzystnie znajduje się średnio co najmniej 1,3 mola X na mol łańcucha związanego z głównym łańcuchem poliolefinowym i korzystnie od 1,3 do 10, a lepiej od 1,3 do 7. Specjalista może łatwo określić liczbę tych moli X przez analizę IRTF.

40 **[0102] Odnosnie poliamidu mającego koniec aminowy**, przez poliamid rozumie się produkty kondensacji:

- jednego lub kilku aminokwasów, jak kwasy aminokapronowe, amino-7-heptanowy, amino-11-undekanowy i amino-12-dodekanowy, jednego lub kilku laktamów, takich jak kaprolaktam, enantolaktam i laurylolaktam;

- jednej lub kilku soli, albo mieszanin diamin, jak heksametylenodiamina, dodekametylenodiamina, metaksylilendiamina, bis-p-aminocykloheksylometan i trimetyloheksametylenodiamina z dikwasami, takimi jak kwas izoftalowy, tereftalowy, adypinowy, azelainowy, suberynowy, sebacynowy i dodekanodikarboksylowy:

5 - lub mieszanin kilku monomerów, co prowadzi do kopoliamidów.

**[0103]** Można stosować mieszaniny poliamidów lub kopoliamidów. Korzystnie stosuje się PA 6, PA 11, PA 12, kopoliamid z ugrupowaniami 6 i ugrupowaniami 11 (PA 6/11), kopoliamid z ugrupowaniami 6 i ugrupowaniami 12 (PA 6/12) i kopoliamid na bazie kaprolaktamu, kwasu amino-11-undekanowego i laurylolaktamu (PA 6/11/12). Korzyścią z kopoliamidów jest to, że można w ten sposób wybrać temperaturę

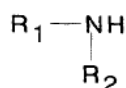
10 topnienia grup szczepionych.

**[0104]** Korzystnie grupy szczepione stanowią homopolimery lub kopolimery utworzone z reszt kaprolaktamu, kwasu amino-11-undekanowego lub dodekalaktamu, albo kopoliamidy utworzone z reszt wybranych spośród co najmniej dwóch z trzech monomerów wymienionych poprzednio.

**[0105]** Stopień polimeryzacji może zmieniać się w szerokich granicach, według jego wielkości jest to poliamid lub oligomer poliamidu. W dalszym ciągu tekstu stosuje się bez różnicy dwa wyrażenia dla grup

15 szczepionych.

**[0106]** Aby poliamid miał koniec monoaminowy wystarczy zastosować ogranicznik łańcucha o wzorze:



w którym:

20 - R<sub>1</sub> oznacza wodór lub grupę alkilową liniową lub rozgałęzioną, zawierającą do 20 atomów węgla,  
 - R<sub>2</sub> oznacza grupę zawierającą do 20 atomów węgla, alkil lub alkenyl liniowy lub rozgałęziony, grupę cykloalifatyczną, nasyconą lub nienasyconą, grupę aromatyczną lub kombinację poprzednich.  
 Ogranicznikiem może być na przykład lauryloamina lub oleiloamina.

**[0107]** Korzystnie poliamid z końcem aminowym ma masę molową zawartą między 1000 i 5000 g/mol i

25 korzystnie między 2000 i 4000.

**[0108]** Monomery aminokwasowe lub laktamowe korzystne dla syntezy oligomeru monoaminowego według wynalazku są wybrane spośród kaprolaktamu, kwasu amino-11-undekanowego lub dodekalaktamu. Korzystnymi ogranicznikami monofunkcyjnymi polimeryzacji są lauryloamina i oleiloamina.

**[0109]** Polikondensację określoną wyżej prowadzi się według sposobów zwykle znanych, na przykład w

30 temperaturze zawartej na ogół między 200 i 300°C, pod zmniejszonym ciśnieniem lub w atmosferze obojętnej, z mieszaniami mieszaniny reakcyjnej. Średnia długość łańcucha oligomeru jest określona przez początkowy stosunek molowy między monomerem zdolnym do polikondensacji lub laktamem i ogranicznikiem monofunkcyjnym polimeryzacji. Dla obliczenia średniej długości łańcucha liczy się zwykle cząsteczkę ogranicznika łańcucha na łańcuch oligomeru.

**[0110]** Addycję oligomeru monoaminowego poliamidu do głównego łańcucha poliolefiny, zawierającego X, prowadzi się przez reakcję grupy funkcyjnej aminowej oligomeru z X. Korzystnie X niesie grupę funkcyjną bezwodnika lub kwasu, tworzy się w ten sposób wiązania amidowe lub imidowe.

**[0111]** Addycję oligomeru z końcem aminowym do głównego łańcucha poliolefiny, zawierającego X, wykonuje się korzystnie w stanie stopionym. Można w ten sposób, w wytłaczarce, zmieszać oligomer i

40 główny łańcuch w temperaturze na ogół zawartej między 180 i 250°C. Średni czas pobytu stopionej

substancji w wylączarce może być zawarty między 15 sekundami i 5 minutami, a korzystnie między 1 i 3 minutami. Wydajność tej addycji ocenia się przez selektywną ekstrakcję wolnych oligomerów poliamidu, to znaczy tych, które nie przereagowały dla utworzenia końcowego kopolimeru szczepionego blokami poliamidowymi.

5 **[0112]** Stosunek głównego łańcucha poliolefiny, zawierającego X, (w skrócie PO) i poliamidu z końcem aminowym (w skrócie PA) jest taki że: PO/PA zawiera się między 55/45 i 90/120 i korzystnie między 60/40 i 80/20.

**[0113]** Wytwarzanie takich poliamidów z końcem aminowym, jak też ich addycja do głównego łańcucha poliolefiny, zawierającego X, są opisane w patentach US 3976720, US 3963799, US 5342886 i FR 2291225.

10 **[0114]** Kopolimery szczepione blokami poliamidowymi według niniejszego wynalazku charakteryzują się przez zorganizowanie nanostrukturalne z płytkami poliamidu o grubości zawartej między 10 i 50 nanometrów.

**[0115]** Co do wariantu, w którym struktura obejmuje warstwę (3), poliamid z tej warstwy można wybrać spośród poliamidu lub mieszanin poliamidu i poliolefiny na matrycy poliamidowej z warstwy (1). Może on być identyczny lub różny od warstwy (1). Poliolefinę tej warstwy (3) można wybrać spośród poliolefin z wprowadzonymi grupami funkcyjnymi lub bez nich, jak wymienione wyżej w warstwie (1). Jeśli ta warstwa (3) jest z poliolefiny, korzystnie jest to polipropylen.

15 **[0116]** Jeśli chodzi szczególnie o rurę do obwodów chłodzenia, może mieć na przykład średnicę wewnętrzną 5 do 100 mm i grubość 1 do 10 mm. Co do grubości warstw wynosi ona korzystnie 30 do 95% całkowitej grubości dla warstwy 1, 5 do 60% dla warstwy 2, 5 do 30% dla każdej warstwy 2 i 3 bis, 5 do 40% dla warstwy 3, przy czym całość wynosi 40%.

#### **[Przykłady]**

##### **Przykład 1**

25 **[0117]** Terpolimer etylen-akrylan butylu-bezwodnik maleinowy, zawierający wagowo 5 do 7% akrylanu i 2,8 do 3,4% bezwodnika maleinowego o liczbie stopowej równej 6 g/10 minut (przy 2,16 kg /190°C) jest mieszany w wylączarce dwuślimakowej współobrotowej Leistritz®, zaopatrzonej w kilka stref mieszania, mającej profil temperatury między 180 i 220°C, z PA 11 o masie cząsteczkowej 2500 g/mol, mającym koniec aminowy, syntetyzowanym według metody opisanej w patencie US 5342886. Ten terpolimer zawiera średnio między 1 i 3 bezwodnika na łańcuch. Proporcje materiałów wprowadzonych do wylączarki są takie, że

30 **[0118]** Wykonaliśmy wtedy płyty przez prasowanie na prasie ENERPAC® według następujących warunków:  
- przed każdym prasowaniem, granulatu jest umieszczony na ~10 minut w suszarce w 100°C.

**[0119]** Sporządziliśmy 3 płyty do tej próbki, każda płyta wymagała co najmniej dwóch przejęć (dla usunięcia wszystkich pęcherzyków) z pocięciem między każdym prasowaniem (na 4), stabilizowaniem w suszarce

35 **[0120]** Wszystkie próbki rozdzielono wtedy po 2:

- 1<sup>sz</sup> część (kontrola) do określenia właściwości przed starzeniem,
- 2<sup>ga</sup> część do określenia właściwości po 1000 godzin w 130°C w mieszaninie woda/glikol (50/50).

40 **[0121]** Tak więc umieściliśmy drugą część próbek w reaktorze autoklawie typu „bomba” mogącym znieść ciśnienie, zawierającym mieszaninę 50/50 masowych wody i glikolu etylenowego, i ten reaktor został również umieszczony w suszarce w 130°C.

*Pełzanie:*

**[0122]** Przed wykonaniem testów pełzania (norma ISO 899) trzeba było kondycjonować produkty w celu otrzymania na końcu próbek "typu IFC" (skrót od Francuski Instytut Kauczuku), pocięliśmy więc te próbki na płytki. Testy pełzania polegają na przyłożeniu stałego naprężenia do materiału w danej temperaturze i śledzeniu jego odkształcenia w czasie. Początkowe naprężenie (stała siła) jest proporcjonalne do powierzchni środkowego przekroju próbki. Następnie po 15 minutach, odbiera się próbkę i mierzy się wydłużenie w stosunku do początkowej długości próbki kontrolnej po ochłodzeniu, w ten sposób otrzymuje się odkształcenie przez pełzanie.

*Naprężenie zrywające, wydłużenie przy zerwaniu i moduł zginania:*

**[0123]** Do tych pomiarów jako maszyna do rozciągania/ściskania stosowana jest „MTS Systems DY 21 B nr 525”, norma jest oznaczona „ISO 527-2” i próbki „typu 5A” (pocięte na płytki). Pomiary prowadzi się z prędkością rozciągania 100 mm/minutę.

*Wyniki:*

**[0124]** Zmierzyliśmy wtedy pełzanie naszych próbek (przed i po starzeniu) w 120°C przy 2 barach naprężenia:

Pełzanie		
Kondycjonowanie	kontrola	1000 godzin w 130°C w woda/glikol
Wydłużenie po 15 min w 120°C przy 2 barach	0%	0%

**[0125]** Próbki po starzeniu dają te same cechy pełzania jak baza.

**[0126]** Każdą próbkę testowano również na rozciąganie w celu zmierzenia naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu, jak też modułu sprężystości. Wyniki figurują w następującej tabelicy:

Rozciąganie	Naprężenie maks.	Naprężenie zrywające	Wydłużenie przy zerwaniu	Moduł sprężystości
	MPa	MPa	%	MPa
kontrola	16,3	16,1	313	24,3
po starzeniu w glikolu	19,5	19,3	302	23,8

### Zastrzeżenia patentowe

**1.** Struktura wielowarstwowa na bazie poliamidów i kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi, obejmująca w tej kolejności:

a) pierwszą warstwę (1) utworzoną z poliamidu (A) lub też mieszaniny poliamidu (A) i poliolefiny (B) na matrycy poliamidowej,

b) ewentualnie warstwę (2 bis) spoiwa,

c) warstwę (2) utworzoną z kopolimeru szczepionego blokami poliamidowymi utworzonego z głównego łańcucha poliolefinowego i z co najmniej jednej grupy szczepionej z poliamidu, w którym:

- grupy szczepione są związane z głównym łańcuchem przez reszty monomeru nienasyconego (X), zawierającego grupę funkcyjną zdolną do reagowania z poliamidem mającym koniec aminowy,
- reszty monomeru nienasyconego (X) są umocowane na głównym łańcuchu przez szczepienie lub kopolimeryzację od jego podwójnego wiązania,
- przy czym warstwy (1), (2 bis) i (2) są kolejne i przylegają do siebie w ich odpowiedniej strefie kontaktu.

5

10

15

20

25

**2.** Struktura według zastrz. 1, obejmująca warstwę (3) z poliamidu lub z poliolefiny, przy czym ta warstwa jest ułożona od strony warstwy (2) i ewentualna warstwa spoiwa (3 bis) jest ułożona między warstwą (2) i warstwą (3).

**3.** Struktura według któregośkolwiek z zastrz. poprzednich, w której poliolefina z warstwy (2) jest kopolimerem etylenu i (met)akrylanu alkilu.

**4.** Struktura według któregośkolwiek z zastrz. poprzednich, w której X jest bezwodnikiem nienasyconego kwasu karboksylowego.

**5.** Struktura według któregośkolwiek z zastrz. poprzednich, w której główny łańcuch poliolefiny, zawierający X, jest wybrany spośród kopolimerów etylen-bezwodnik maleinowy i etylen-(met)akrylan alkilu-bezwodnik maleinowy.

**6.** Zbiorniki, kontenery, butelki, folie wielowarstwowe i rury utworzone ze struktury według któregośkolwiek z zastrz. poprzednich.

**7.** Zbiorniki, kontenery, butelki, folie wielowarstwowe i rury według zastrz. 6, w których warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną w kontakcie z płynem składowanym lub transportowanym.

**8.** Rury do obwodów chłodzenia silników spalinowych utworzone ze struktury według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 5, w których warstwa (2) z kopolimerów szczepionych blokami poliamidowymi lub warstwa (3) tworzy warstwę wewnętrzną w kontakcie z płynem transportowanym.



**ODNOŚNIKI CYTOWANE W OPISIE**

*Ta lista odnośników cytowanych przez zgłaszającego ma na celu wyłącznie pomoc dla czytającego i nie stanowi części dokumentu patentu europejskiego. Nawet jeśli dołożono największej troski do jej zestawienia, nie można wykluczyć błędów i przeoczeń i OEB odrzuca wszelką odpowiedzialność pod tym względem.*

**Dokumenty patentowe cytowane w opisie**

- US 5560398 A [0003]
- US 5716684 A [0004]
- 10 • US 5706864 A [0005]
- US 5850855 A [0006]
- US 3976720 A [0009] [0113]
- US 3963799 A [0010] [0113]
- EP 1036817 A [0011]
- 15 • US 5342886 A [0012] [0113] [0117]
- WO 0228959 A [0013]
- US 5278229 A [0015]
- EP 0568707 A1 [0016]
- US 4331786 A [0046]
- 20 • US 4115475 A [0046]
- US 4195015 A [0046]
- US 4839441 A [0046]
- US 4864014 A [0046]
- US 4230838 A [0046]
- 25 • US 4332920 A [0046]
- EP 0342066 A [0054]
- US 4424864 A [0089]
- US 4483975 A [0089]
- US 4774139 A [0089]
- 30 • US 5459230 A [0089]
- US 5489667 A [0089]
- US 5750232 A [0089]
- US 5254641 A [0089]
- FR 2291225 [0113]