



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 103**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**F24D 3/14** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**C08L 27/12** (2006.01)  
**F16L 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07823699 .9**  
96 Fecha de presentación : **07.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2049332**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **Tubo de capas múltiples para el transporte de agua o de gas.**

30 Prioridad: **08.08.2006 FR 06 53319**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.07.2011**

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es: **Bonnet, Anthony;**  
**Laprand, Aude y**  
**Sebire, Pascal**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 103 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**

Tubo de capas múltiples para el transporte de agua o de gas.

## 5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un tubo de capas múltiples que comprende una capa de un PVDF funcionalizado obtenido por el injerto por radiación de al menos un monómero insaturado sobre un PVDF y una capa de una poliolefina. La poliolefina puede ser un polietileno, particularmente un polietileno de alta densidad (PEHD) o un polietileno reticulado (calificado PEX) el tubo puede ser utilizado para el transporte de líquidos, en particular de agua caliente, o de gas. La invención es también relativa a la utilización de este tubo.

## Problema técnico

15 Los tubos en acero o en hierro fundido son, cada vez más, remplazados por los equivalentes en material plástico. Las poliolefinas, particularmente los polietilenos son termoplásticos muy utilizados pues presentan buenas propiedades mecánicas, se transforman y permiten soldar los tubos entre ellos fácilmente. Las poliolefinas son ampliamente utilizadas para la fabricación de tubos para el transporte del agua o del gas urbano. Cuando el gas está bajo una presión elevada (> 10 bar, incluso más), es necesario que la poliolefina sea resistente mecánicamente a las tensiones ejercidas por el gas bajo presión.

20 Además, la poliolefina puede estar sometida a un medio químico agresivo. Por ejemplo, en el caso del transporte del agua, ésta puede contener aditivos o productos químicos agresivos (ozono, derivados clorados utilizados para la purificación del agua como el agua de lejía que son oxidantes, sobre todo en caliente). Estos aditivos o productos químicos pueden deteriorar la poliolefina en el transcurso del tiempo, sobre todo cuando el agua transportada está a una temperatura elevada (es el caso en los circuitos de calentamiento o bien en las redes de agua para las cuales el agua es llevada a una temperatura elevada para eliminar los gérmenes, bacterias o microorganismos). Un problema que propone resolver la invención es entonces colocar al punto un tubo resistente químicamente.

25 Otro problema que intenta resolver la invención es que el tubo tenga propiedades de barrera. Se entiende por barrera el hecho de que el tubo frene la migración hacia el fluido transportado de contaminantes presentes en el medio exterior o bien de contaminantes (tales como antioxidantes o residuos de polimerización) presentes en la poliolefina. Se entiende por barrera también el hecho de que el tubo frene la migración del oxígeno o de los aditivos presentes en el fluido transportado hacia la capa de la poliolefina.

30 Es igualmente necesario que el tubo presente buenas propiedades mecánicas en particular una buena resistencia al impacto y que las capas se adhieran bien entre ellas (sin deslaminación).

40 La Solicitante ha puesto al punto un tubo de capas múltiples que responde a los problemas expuestos. Este tubo presenta particularmente una buena resistencia química frente al fluido transportado así como las propiedades de barreras mencionadas anteriormente.

## Técnica anterior

45 El documento EP 1484346 publicado el 8 de diciembre de 2004 describe estructuras de capas múltiples que comprenden un polímero fluorado funcionalizado obtenido por injerto por irradiación. Las estructuras se pueden presentar bajo la forma de botellas, depósitos, contenedores o tubos. La estructura del tubo de capas múltiples según la invención no aparece en ese documento.

50 El documento US 6016849 publicado el 25 de julio de 1996 describe un tubo plástico que presenta una adherencia entre la capa interna y la capa protectora externa entre 0.2 y 0.5 N/MM. No se hace mención del polímero fluorado funcionalizado obtenido por injerto por irradiación.

55 Los documentos US 2004/0206413 y WO 2005/070671 describen un tubo de capa múltiple que comprende un tubo de guía de metal. No se hace mención de un polímero fluorado funcionalizado obtenido por injerto por irradiación.

## Breve descripción de la invención

La invención se relaciona con un tubo de capas múltiples que según la primera forma comprende (en el orden del interior hacia, el exterior del tubo) dispuestos el uno contra el otro:

5

- eventualmente una capa L<sub>1</sub> comprende al menos un polímero fluorado, de preferencia un PVDF;
- una capa L<sub>2</sub> que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto por irradiación de al menos un monómero polar insaturado sobre PVDF;

10

- eventualmente una capa L<sub>3</sub> de un aglomerante de adhesiones;
- una capa L<sub>4</sub> que comprende al menos una poliolefina, eventualmente una mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada,

15

- eventualmente una capa de barrera L<sub>5</sub>;
- eventualmente una capa L<sub>6</sub> que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;

20

caracterizada por que el PVDF sobre el cual se injerta el monómero polar insaturado es un copolímero de VDF cuyo contenido en peso es al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y de al menos un monómero copolimerizable con el VDF, que presenta las características siguientes:

25

- una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> ( medida por DSC según la norma ISO 11357-3) que va de 50 a 120°C, preferiblemente de 85 a 110°C;
- una tensión al umbral  $\sigma_y$  que va de 10 a 40 MPa preferiblemente de 10 a 30 MPa;
- una viscosidad  $\nu$  en el estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a 100 s<sup>-1</sup> que va de 100 a 1500 Pa.s, preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.)

30

Según una segunda forma, el tubo de capas múltiples comprende (en el orden del interior hacia el exterior del tubo) dispuestos el uno contra el otro:

35

- eventualmente una capa L'<sub>1</sub> que comprende al menos un polímero fluorado, preferiblemente un PVDF;
- una capa L'<sub>2</sub> que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto por irradiación de al menos un monómero insaturado en un PVDF;
- una capa de barrera L'<sub>3</sub> que comprende un polímero en barrera escogido entre el EVOH o una mezcla con base en EVOH, PGA o PDMK;

40

- eventualmente una capa L'<sub>4</sub> de un aglomerante de adhesión;
- una capa L'<sub>5</sub> que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;
- eventualmente una capa de barrera L<sub>6</sub>;
- eventualmente una capa L'<sub>7</sub> que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;

45

caracterizado porque el PVDF en el cual se injerta el monómero polar insaturado es un copolímero del VDF cuyo contenido en peso es al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y al menos un monómero copolimerizable con el VDF, que presenta las siguientes características:

50

- una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> (medida por DSC según la norma ISO 11357-3) que va de 50 a 120°C, preferiblemente de 85 a 110°C;
- una tensión al umbral  $\sigma_y$  que va de 10 a 40 Mpa, preferiblemente de 10 a 30 Mpa;
- una viscosidad  $\nu$  en estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a 100 s<sup>-1</sup>) que va de 100 a 1500 Pa.s, preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.

La invención también se relaciona con la utilización de un tubo de capas múltiples para el transporte de agua, particularmente del agua caliente, productos químicos, un gas, particularmente para transportar el agua caliente en un calentamiento radiante por el suelo (placa radiante) o para transportar el agua caliente hacia un elemento radiante.

5 Descripción detallada de la invención

10 Tratándose del PVDF que se modifica, éste es un copolímero del VDF (floruro de vinilideno,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) cuyo contenido en peso es de al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y a lmenos un monómero copolomerizable con el PVF. El comonómero puede ser por ejemplo el floruro de vinilo (VF), el trifluoroetileno, el clorotrifluoroetileno (CTF), el 1,2-difluoroetileno, el tetrafluoroetileno (TFE), el hexafluoropropeno (HFP), el 3,3,3 trifluoropropeno y el 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno. Preferiblemente por razones de facilidad de extrusión se trata de un PVDF termoplástico.

15 Se prefieren los copolímeros VDF-HFP cuyo contenido en peso en HFP varía de 4 a 22%, preferiblemente de 10 a 20% (contenido calculado antes del injerto del monómero polar insaturado).

20 El PVDF presenta además las características siguientes (antes de sufrir el injerto):

- una temperatura de cristalización  $T_c$  (medida por DSC según la norma ISO 1357-3) que va de 50 a 120 °C, preferiblemente de 85 a 110°C.
- una tensión al umbral  $\sigma_y$  que va de 10 a 40 MPa preferiblemente de 10 a 30 MPa.
- una viscosidad de  $v$  en el estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a  $100 \text{ s}^{-1}$ ) que va de 100 a 1500 Pa.s preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.

25 Se presenta también antes del injerto un módulo de Young en tracción (ASTM D-638) que va preferiblemente de 200 a 1000 MPa, que va preferiblemente de 200 a 600 de MPa.

30 Con respecto al grado KYNARFLEX® 2801 que se describe en la EP 1508927, el PVDF que se modifica presenta al inicio una viscosidad  $v$  inferior, lo que significa que después de la modificación, la viscosidad del PVDF funcionalizado es también inferior al KINARFLEX® 2801 modificado. Esto facilita la utilización del PVDF funcionalizado que esté en el estado fundido o bien en solución en un solvente.

35 El PVDF funcionalizado o la mezcla presenta con respecto a los PVDF funcionalizado de la técnica anterior, las siguientes ventajas:

- una más fuerte adhesión de la capa que comprende el PVDF funcionalizado con las capas que están en contacto con él;
- una más grande facilidad de empleo que esté en estado fundido en solución en un solvente;
- permite igualmente una más grande velocidad de coextrusión;

40 Los grados KYNARFLEX® 2500 y 2750 comercializados por ARKEMA son ejemplos de PVDF adaptados;

Características del KYNARFLEX® 2500

45 copolímero VDF-HFP que tiene 19% de HFP

$T_c$ : 87,4°C

$\sigma_y$ : 15 MPa

50  $v$  : 1000 Pa.s

módulo de Young tracción: 220 MPa.

55 características del KYNARFLEX® 2750

copolímero VDF-HFP que tiene 16% de HFP

Tc: 103°C

$\sigma_y$ : 18 MPa

$v$  : 900 Pa.s

módulo de Young tracción: 360 MPa

10 Tratándose del PVDF funcionalizado, éste se obtiene por el injerto bajo irradiación de al menos un monómero polar insaturado por el PVDF definido más arriba. Se hablará luego del PVDF funcionalizado.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

15 (a). el PVDF es mezclado previamente al monómero polar insaturado por todas las técnicas de mezcla en medio fundido conocidas de la técnica anterior. La etapa de mezcla se efectúa en cualquier dispositivo de mezcla tal como extrusores o mezcladores utilizados en la industria de los termoplásticos. Preferiblemente, se utilizará una extrusora para colocar la mezcla bajo forma de gránulos. El injerto tiene así pues lugar sobre una mezcla (en la masa) y no en la superficie de un polvo como es por ejemplo descrito en el documento US 5576106. La proporción de PVDF está comprendida, en peso, de 80 a 99.9%, preferiblemente de 90 a 99% para respectivamente 0.1 a 20%, preferiblemente 1 a 10% de monómero polar insaturado.

20 (b). luego, la mezcla se irradia (irradiación beta o gama) en el estado sólido con la ayuda de una fuente electrónica o fotónica bajo una dosis de radiación comprendida entre 10 y 200 kGray preferiblemente entre 10 y 150 kGray. La mezcla puede ser acondicionada en sacos de polietileno, el aire es expulsado luego se cierran los sacos. Ventajosamente la dosis está comprendida entre 2 y 6 Mrad y preferiblemente entre 3 y 5 Mrad. Se prefiere particularmente la irradiación gracias a una bomba de cobalto 60.

30 El contenido de monómero polar insaturado que se injerta está comprendido, en peso, entre 0.1 a 5 % (es decir que el monómero polar insaturado injertado corresponde a 0.1 a 5 partes para 99.9 a 95 partes de PVDF), ventajosamente de 0.5 a 5%, preferiblemente de 0.9 a 5%. Este contenido depende del contenido inicial del monómero polar insaturado en la mezcla que se va a irradiar. Depende también de la eficacia del injerto, así pues de la duración y de la energía de la irradiación.

35 c). el monómero polar insaturado que no se ha injertado así como los residuos liberados por el injerto particularmente el HF pueden a continuación ser eventualmente eliminados. Esta última etapa puede hacerse necesaria si el monómero polar insaturado no injertado es susceptible de ser nocivo para la adhesión o bien para problemas de toxicología. Esta operación puede ser realizada según las técnicas conocidas del experto en la técnica. Puede aplicarse una desgasificación bajo vacío, eventualmente aplicando al mismo tiempo un calentamiento. Es igualmente posible disolver el PVDF funcionalizado en un solvente adecuado tal como por ejemplo la N-metil pirrolidona, luego de hacerlo precipitar en un no solvente, por ejemplo en agua o bien en alcohol, o bien lavar el PVDF funcionalizado con la ayuda de un solvente inerte enfrente del polímero fluorado y de las funciones injertadas. Por ejemplo, cuando se injerta el anhídrido maleíco, se puede lavar con clorobenceno.

45 Es esta una de las ventajas de este procedimiento de injertos por irradiación que se pueden obtener contenidos en monómeros polar insaturados injertados más elevados que con los procedimientos de injerto clásico utilizando un cebador de radicales. Así, típicamente, con el procedimiento de injerto por irradiación, es posible obtener contenidos superiores a 1% (una parte de monómero insaturado por 99 partes del PVDF), aún incluso superior a 1.5% lo que no es posible con un procedimiento de injerto clásico en extrusora.

50 De otra parte, el injerto por irradiación tiene lugar en "frío", típicamente con temperaturas inferiores a 100°C, incluso 50°C, de manera que la mezcla que se va a irradiar no está en estado fundido como para un procedimiento de injerto clásico en extrusora. Una diferencia esencial es que el injerto tiene lugar en la fase amorfa y no en la fase cristalina mientras que se produce un injerto homogéneo en el caso de un injerto en extrusora en estado fundido. El monómero polar insaturado no se reparte así pues de forma idéntica sobre las cadenas de PVDF en el caso del injerto por irradiación y en el caso del injerto en extrusora. El PVDF funcionalizado presenta luego de una repartición diferente del

monómero polar insaturado sobre las cadenas de PVDF con respecto a un producto que será obtenido por un injerto en extrusora.

5 Durante esta etapa de injerto, es preferible evitar la presencia de oxígeno. Un barrido con el hidrógeno o con el argón de la mezcla que se va a irradiar es pues posible para eliminar el oxígeno. El PVDF funcionalizado presenta muy buena resistencia química y a la oxidación, así como muy buen comportamiento termomecánico, del copolímero antes de su modificación.

10 El PVDF funcionalizado puede ser utilizado sólo o bien en mezcla con otro PVDF, que puede ser un PVDF homo o copolímero. Preferiblemente se escoge este otro PVDF de manera que los dos polímeros fluorados sean compatibles y que la mezcla no presente más que un solo pico de función por DSC. Preferiblemente, otro PVDF es un copolímero del VDF y de al menos un monómero copolimerizable con el VDF que tiene un contenido en peso en VDF de al menos 50%, preferiblemente de al menos 75% y que presenta las mismas características térmicas y mecánicas especificadas más arriba para el PVDF que se modifica. La mezcla comprende en peso de 1 a 99%, preferiblemente de 50 a 99% del PVDF funcionalizado para respectivamente de 99 a 1%, preferiblemente de 1 a 50% de otro PVDF. La mezcla puede ser preparada en medio fundido con la ayuda de una herramienta de mezcla adaptada a los termoplásticos, por ejemplo con la ayuda de una extrusora.

20 Tratándose de un monómero polar insaturado, éste posee una doble unión C=C así como al menos una función polar que puede tener una función:

- ácido carboxílico,
- sal de ácido carboxílico,
- anhídrido de ácido carboxílico,
- 25 - epóxido,
- éster de ácido carboxílico,
- sililo,
- alcoxisilano,
- amida carboxílica,
- 30 - hidróxido,
- isocianato.

Mezclas de varios monómeros son igualmente factibles.

35 Los ácidos carboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son monómeros insaturados particularmente preferidos. Se cita a título de ejemplo de monómeros insaturados el ácido acrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido undecilénico, el ácido alilsuccínico, el ácido ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, el ácido 4-metil-'ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, el ácido biciclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarboxílico, el ácido x-metilbiciclo(2,2,1-hept-5-en-2,3-dicarboxílico,

40 el undecilenato de zinc, de calcio o de sodio, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido citracónico, el anhídrido dicloromaleico, el anhídrido difluoromaleico, el anhídrido crotónico, el acrilato o el metacrilato de glicidilo, el alil glicidil éter, los vinilos silanos tal como el vinil trimetoxisilano, el vinil trietoxisilano, el vinil triacetoxisilano, el  $\alpha$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano.

45 Otros ejemplos de monómeros comprenden ésteres alquílicos estando el grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o ésteres derivados glicidílicos de los ácidos carboxílicos insaturados tales como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de butilo, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, el maleato de mono-etilo, el maleato de dietilo, el fumarato de monometilo, el fumarato de dimetilo, el itaconato de monometilo, y el itaconato de dietilo; derivados amidas de ácidos carboxílicos insaturados tales como la acrilamida, la metacrilamida, la monoamida maleico, la diamida maleico, la N-monoetilamida maleico, al N,N-dietilamida maleico, la N-monobutilamida maleico, la N,N-dibutilamida maleico, la monoamida furámica, la diamida furámica, la N-monoetilamida fumárica, la N,N-dietilamida fumárica, la N-monobutilamida fumárica y la N,N-dibutilamida furámica ; derivados imidas de ácidos carboxílicos insaturados tales como el maleimida, la N-butilmaleimida y ala N-fenilmaléimida ; y sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados tales como el acrilato de sodio, el metacrilato de sodio, el acrilato de

55 potasio, el metacrilato de potasio y los undecilenatos de zinc, calcio o sodio.

Se excluyen los monómeros que representan dos dobles enlaces C=C que podrían conducir a una reticulación del polímero fluorado, por ejemplo los di o triacrilatos. Desde este punto de vista, el anhídrido maléico como los undecilenatos de zinc, calcio y sodio son preferidos pues pueden tender a homopolimerizar e incluso dar lugar a una reticulación.

5

Ventajosamente, se utiliza el anhídrido maléico. Este monómero ofrece en efecto las siguientes ventajas:

- el sólido puede ser fácilmente introducido con los gránulos de polímero fluorado antes de la mezcla en el estado fundido,
- estando sólido, es también más fácilmente manipulable (es particularmente poco volátil),
- permite obtener buenas propiedades de adhesión,
- es particularmente reactivo en frente de numerosas funciones químicas,
- a diferencia de otros monómeros insaturados como el ácido (met) acrílico o los ésteres acrílicos, no homopolimerizan ni tienen que ser estabilizados.

10

15

En la mezcla que se va a irradiar, la proporción de PVDF comprende, en peso, entre 80 a 99.9% para respectivamente 0.1 a 20% de monómero insaturado. Preferiblemente la proporción de PVDF es de 90 a 99% para respectivamente 1 a 10% de monómero polar insaturado.

20

Tratándose del polímero fluorado, se designa así cualquier polímero que tiene en su cadena al menos un monómero escogido entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene, directamente unido a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un un grupo fluoroalcoxi.

25

A título de ejemplo de monómero, se puede citar el fluoruro de vinilo; el fluoruro de vinilideno (VDF,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ); el trifluoroetileno (VF3), el clorotrifluoroetileno (CTFE); el 1,2-difluoroetileno; el tetrafluoroetileno (TFE); el hexafluoropropileno (HFP); los perfluoro(alquil vinil) éteres tales como el perfluoro(metil vinil)éter (PMVE), el perfluoro(etil vinil) éter (PEVE) y el perfluoro(propil vinil) éter (PPVE); el perfluoro(1,3-dioxol); el perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de fórmula  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  en la cual X es  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCN}$  o  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; el producto de fórmula  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; el producto de fórmula  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  en la cual n es 1, 2, 3, 4 o 5; el producto de fórmula  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  en la cual  $\text{R}_1$  es hidrógeno donde  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$  y z es igual a 1, 2, 3 o 4; el producto de fórmula  $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$  en la cual  $\text{R}_3$  es  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - y z es 1, 2, 3 or 4; el perfluorobutil etileno (PFBE); el 3,3,3-trifluoropropeno y el 2-trifluorometil-3,3,3 -trifluoro-1-propeno.

30

El polímero fluorado puede ser un homopolímero o un copolímero, puede también comprender monómeros no fluorados tales como etileno o el propileno.

35

A título de ejemplo, el polímero fluorado se escoge entre:

- los homo-icomopolímeros del fluoruro de vinidileno (VDF,  $\text{CH}_2=\text{CHF}_2$ ) que contienen al menos 50% en peso de VDF.

40

El comonómero del VDF puede ser escogido entre el clorotrifluoroetileno (CTFE), el hexafluoropropileno (HFP), el trifluoroetileno(VF3) y el tetrafluoroetileno(TFE);

- los copolímeros del TFE y del etileno (ETFE);
- los homo- y copolímeros del fluoroetileno (VF3);
- los copolímeros del tipo EFEP que asocian el VDF y el TFE (particularmente los EFEP de la sociedad DAIKIN);
- los copolímeros, particularmente terpolímeros, que asocian los restos de las estructuras clorotrifluoroetileno (CTFE); tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno(HFP) y /o etileno y eventualmente estructuras VDF y/o  $\text{VF}_3$ .

45

Ventajosamente, el polímero fluorado es una PVDF homo o copolímero. Este polímero fluorado presenta en efecto una buena resistencia química, particularmente a los rayos UV y a los productos químicos, y se transforma fácilmente (más fácilmente que el PTF o los copolímeros de tipo ETFE). El PVDF contiene, en peso, al menos 50% de VDF más preferiblemente al menos 75% y mejor incluso al menos 85%. El comonómero es ventajosamente el HFP.

50

Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 100Pa.s a 4000 Pa.s, siendo medida la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> con la ayuda de un reómetro capilar. En efecto, estos PVDF están bien adaptados a la extrusión y a la inyección. Preferiblemente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 300Pa.s a 1200Pa.s,

55

siendo medida la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de 100s<sup>-1</sup> con la ayuda de un reómetro capilar.

5 Tratándose de la poliolefina, se designa con este término un polímero que comprende mayoritariamente estructuras etileno y/o propileno. Puede tratarse de un polietileno, homo o copolímero, siendo escogido el comonomero entre el propileno, el buteno, el hexeno, o el octeno, puede tratarse también de un polipropileno homo o copolímero, siendo escogido el comonomero entre el etileno, el buteno, el hexeno y el octeno.

10 En polietileno puede ser particular el polietileno de alta densidad (PEHD), baja densidad (PEBD), el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE). El polietileno puede ser obtenido con la ayuda de un catalizador Ziegler-Natta, Phillips o de tipo metalloceno o incluso por el procedimiento de alta presión. El polipropileno es un polipropileno iso o sindiotáctico.

15 Puede tratarse también de un polipropileno reticulado (denominado PEX). El polietileno reticulado puede ser por ejemplo un polietileno que comprende agrupamientos silanos hidrolizables (como se describe en las patentes WO 01/53367 o US 20040127641 a1) que se ha reticulado enseguida después de la reacción entre los grupos silanos. La reacción de los grupos silanos Si-ORR entre ellos conduce a uniones Si-O-Si que enlazan las cadenas de polietileno entre ellos. El contenido en grupos silanos hidrolizables puede ser al menos de 0,1 grupos silanos hidrolizables por 20 100 unidades-CH<sub>2</sub> determinados por análisis infrarrojos). El polietileno puede ser también reticulado con la ayuda de radiaciones, por ejemplo radiaciones gamma. Puede tratarse también de un polietileno reticulado con la ayuda de un cebador de radicales de tipo peróxido. Se podrá así pues utilizar un PEX de tipo A (reticulación con la ayuda de un cebador de radicales), de tipo B (reticulación con la ayuda de grupos silanos) o de tipo C (reticulación por irradiación).

25 Puede también tratarse de un polietileno llamado bimodal, es decir compuesto de una mezcla de polietileno que presenta masas moleculares medianas diferentes como se enseña en el documento WO 00/60001. El polietileno bimodal permite por ejemplo obtener un compromiso muy interesante de resistencia a los choques y a "stress-cracking" así como una buena rigidez y una buena resistencia a la presión.

30 Para que los tubos deban resistir la presión, particularmente los tubos de transporte de gas bajo presión o de transporte de agua, se podrá utilizar ventajosamente un polietileno que presente una buena resistencia a la propagación lenta de fisuras SCG y a la propagación rápida de fisura (RCP). El grado HDPE XS 10 B comercializado por TOTAL PETROCHEMICALS presenta una buena resistencia a la fisura (lenta o rápida). Se trata de un PEHD que contiene el hexeno como comonomero, que tiene una densidad de 0,959 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un MI-5 de 0,3 dg/min (ISO 1133), un HLMII de 8dg/min (ISO 1133), una resistencia hidrostática de larga duración de 11,2 MPa según ISO/DIS 9080, una 35 resistencia a la propagación lenta de fisuras en tubos entallados superior a 1000 horas según ISO/DIS 13479.

Tratándose de la poliolefina funcionalizada, se designa con este término un copolímero del etileno y/o del polipropileno y de al menos un monómero insaturado de la lista precedente.

40 El monómero insaturado es preferiblemente escogido entre:

- los (met)acrilatos de alquilo en C1-C8, principalmente el (méth)acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo, de ciclohexilo ;
- 45 - los ácidos carboxílicos insaturados, sus sales y sus anhídridos, particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el anhídrido maléico, el anhídrido itaconico, el anhídrido citracónico.
- los epóxidos insaturados, principalmente los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como el alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo, así como los ésteres 50 y éteres de glicidilo alicíclicos ;
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, principalmente el acetato de vinilo o el propionato de vinilo.

55 La poliolefina funcionalizada puede ser obtenida por copolimerización del etileno y de al menos un monómero polar insaturado escogido en la lista precedente. La poliolefina funcionalizado puede ser un copolímero del etileno y de un monómero polar o bien un terpolímero del etileno y de dos monómeros polares insaturados. La copolimerización se opera a presiones elevadas superiores a 1000 bar según el procedimiento llamado de alta presión. La poliolefina

funcional obtenida por copolimerización comprende en peso de 50 a 99.9% de etileno preferiblemente de 60 a 99.9%, incluso más preferiblemente de 65 a 99% y de 0,1 a 50%, preferiblemente de 0,1 a 40%, incluso más preferiblemente de 1 a 35% de al menos un monómero polar de la lista precedente.

5 A título de ejemplo, la poliolefina funcionalizada puede ser un copolímero del etileno y de un epóxido insaturado, preferiblemente del (met) acrilato de glicidilo y eventualmente de (met) acrilato de alquilo en C1-C8 o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. El contenido en peso en epóxido insaturado, particularmente en (met) acrilato de glicidilo, está comprendido entre 0,1 y 50%, ventajosamente entre 0,1 y 40%, preferiblemente entre 1 a 35%, incluso más preferiblemente entre 1 y 20%. Podrá tratarse por ejemplo de poliolefina funcionalizada comercializadas por la sociedad  
10 ARKEMA bajo la referencia LOTADER® AX8840 (8% en peso de metacrilato de glicidilo, 92% en peso de etileno, índice de fluidez 5 según ASMTD 1238), LOTADER® AX8900 (8% en peso de metacrilato de glicidilo, 25% en peso de acrilato de metilo, 67% en peso de etileno, índice de fluidez 6 según ASMTD 1238), LOTADER® AX8950 (9% en peso de metacrilato de glicidilo, 15% en peso de acrilato de metilo, 76% en peso de etileno, índice de fluidez 85 según ASMTD 1238).

15 La poliolefina funcionalizada puede también ser un copolímero del etileno y de un anhídrido del ácido carboxílico insaturado, preferiblemente del anhídrido maléico, y eventualmente de un (met) acrilato de alquilo en C1-C8 o de un éster vinílico del ácido carboxílico saturado. El contenido en peso en anhídrido del ácido carboxílico, particularmente en anhídrido maléico, está comprendido en 0,1 y 50%, ventajosamente en 0,1 y 40%, preferiblemente en 1 a 35%, incluso  
20 más preferiblemente entre 1 y 10%. Podrá tratarse por ejemplo de poliolefinas funcionalizadas tratadas por la sociedad ARKEMA bajo las referencias LOTADER® 2210 (2.6% en peso de anhídrido maléico, 6% en peso de acrilato de butilo y 91.4% en peso de etileno, índice de fluidez 3 según ASTM de 1239), LOTADER® 3340 (3% en peso de anhídrido maléico, 16% en peso de acrilato de butilo y 81% en peso de etileno, índice de fluidez 5 según ASTM 1238), LOTADER® 4720 (0,3% en peso de anhídrido maléico, 30% de acrilato de etilo y 69.7% en peso de etileno, índice de fluidez 7 según ASTM 1238), LOTADER® 7500 (2,8% en peso de anhídrido maléico, 20% de acrilato de butilo y 77.2% en peso de etileno, índice de fluidez 70 según ASTM de 1238), OREVAC 9309, OREVAC 9314, OREVAC 9307 y ,  
25 OREVAC 9318, OREVAC 9304, u OREVAC 9305.

30 Se designa también por poliolefina funcionalizada una poliolefina sobre la cual se injerta por vía de radicales un monómero polar insaturado de la lista precedente. El injerto tiene lugar en una extrusora o en solución en presencia de un cebador de radicales. A título de ejemplo de cebadores de radicales, se podrá utilizar el butil hidroperóxido, el di-iso-propil-benzene-hidroperóxido, el di-t-butil-peróxido, el t-butil-hidroperóxido, el dicumil-peróxido, el 1,3-bis-(t-butilperoxi-isopropil) benceno, el benzoil-peróxido, el iso-butiril-peróxido, el bis-3,5,5-trimetil-hexanoil-peróxido o el metil-etil cetona peróxido. El injerto de un monómero polar insaturado sobre una poliolefina es conocido del experto en la  
35 técnica, para más detalles, se podrá referirse por ejemplo a los documentos EP 689505, US 5235149, EP 65839, OS 6750288 B2, US 6528587 B2. La poliolefina sobre la cual se injerta el monómero polar insaturado puede ser un polietileno, particularmente el polietileno de alta densidad (PEHD) o de baja densidad (PEBD), el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), el polietileno de muy baja densidad (VLDPE). El polietileno puede ser obtenido con la ayuda de un catalizador Ziegler-Natta, Phillips o de tipo metaloceno o incluso por el procedimiento de alta presión. La  
40 poliolefina puede ser también un prolipropileno, particularmente un prolipropileno iso o sindiotáctico. Puede tratarse también de un copolímero del etileno o del propileno de tipo EPR o un terpolímero del etileno, de un propileno y de un dieno de tipo EPDM podrá tratarse por ejemplo de poliolefina funcionalizada comercializadas por la sociedad ARKEMA bajo las referencias OREVAC 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729 18732, 18750, 18760, PP\_C, CA100.

45 El polímero sobre el cual se injerta el monómero polar insaturado puede también ser un copolímero del etileno y de al menos un monómero polar insaturado escogido entre:

- 50 - los (met)acrilatos de alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente el (méth)acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo, de ciclohexilo ;
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, principalmente el acetato de vinilo o el propionato de vinilo.

55 Podrá tratarse por ejemplo de poliolefinas funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA bajo la referencia sobre OREVAC® 18211, 18216 o 18630.

Se describe ahora el tubo de capas múltiples bajo sus dos formas.

Bajo una primera forma, el tubo de capas múltiples comprende (en el orden del interior hacia el exterior del tubo) dispuestos el uno contra el otro:

5

- eventualmente una capa  $L_1$  comprende al menos un polímero fluorado, preferiblemente un PVDF;
- una capa  $L_2$  que comprende al menos un PVDF funcionalizado o la mezcla según la invención;

10

- eventualmente una capa  $L_3$  de un aglomerante de adhesión;
- una capa  $L_4$  que comprende al menos una poliolefina eventualmente mezclada con al menos una poliolefina funcionalizada;

15

- eventualmente una capa de barrera  $L_5$ ;
- eventualmente una capa  $L_6$  que comprende al menos una poliolefina eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada.

20

Bajo una segunda forma, el tubo de capas múltiples comprende (en el orden del interior hacia el exterior del tubo) dispuestos el uno contra el otro:

- eventualmente una capa  $L'_1$  que comprende al menos un polímero fluorado, de preferencia VPDF;

25

- una capa  $L'_2$  que comprende al menos un PVDF funcionalizado o la mezcla de la invención;
- una capa en barrera  $L'_3$  que comprende un polímero en barrera escogido entre el EVOH o una mezcla con base EVOH, el PGA o el PDMK;

30

- eventualmente una capa  $L'_4$  de un aglomerante de adhesión,
- una capa  $L'_5$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;

35

- eventualmente una capa en barrera  $L'_6$ ;
- eventualmente una capa  $L'_7$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada.

40

La capa interna que está en contacto con el fluido es decir la capa  $L_1$  o  $L'_1$ , sea la capa  $L_2$  o  $L'_2$ . Todas las capas del tubo son de preferencias concéntricas. El tubo es preferiblemente cilíndrico. Las capas se adhieren entre ellas en sus zonas de contacto respectivo (es decir que dos capas sucesivas están directamente pegadas la una con la otra). Las capas presentan preferiblemente cada una un espesor comprendido entre 0,001 y 10000 mm, ventajosamente entre 0,01 y 100 mm, preferiblemente entre 0,05 y 50MM

45

Ventajas del tubo en capas múltiples

El tubo de capas múltiples:

50

- presenta una resistencia química en frente del fluido transportado (via las capas  $L_1/L'_1$  y/o  $L_2/L'_2$ );
- frena la migración de los contaminantes del medio exterior hacia el fluido transportado;

55

- frena la migración de los contaminantes (antioxidantes, aditivos, residuos de catálisis u otros residuos...) presente en los polímeros termoplásticos.

- frena la migración del oxígeno o de los aditivos presentes en el fluido transportado hacia las capas de los polímeros termoplásticos.

Capa L<sub>1</sub> o L'<sub>1</sub> eventual.

5

Esta capa comprende al menos un polímero fluorado (no modificado por injerto por irradiación). Preferiblemente, el polímero fluorado es un PBDF homo o copolímero o bien un copolímero con base en VDF y de TFE del tipo EFEP.

Capa L<sub>2</sub> o L'<sub>2</sub>

10

Esta capa comprende al menos un PVDF funcionalizado o bien la mezcla según la invención. Tiene una función de barrera y una función de protección química y mecánica de las otras capas. Además, cuando el tubo comprende una capa L<sub>1</sub> o L'<sub>1</sub>, tiene también una función de aglomerantes de adhesión entre L<sub>1</sub> y L<sub>3</sub> o entre L'<sub>1</sub> y L'<sub>3</sub>.

15 Capa L<sub>3</sub> eventual

La capa L<sub>3</sub> eventual está dispuesta entre L<sub>2</sub> y L<sub>4</sub> y tiene por función promover la adhesión entre estas dos capas. El aglomerante de adhesión comprende al menos un polímero que mejora la adhesión entre estas capas.

20 Este polímero puede ventajosamente ser una poliolefina funcionalizada eventualmente mezclada con una poliolefina con la cual es compatible. En el caso en donde se utiliza una mezcla, ésta comprende en peso de 1 a 99%, ventajosamente de 10 a 90%, preferiblemente de 50 a 90%, de al menos una poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 10 a 50% de al menos una poliolefina.

25 La adhesión se refuerza considerablemente si el monómero polar insaturado que se injerta sobre el PVDF posee una o varias funciones químicas susceptibles de reaccionar con las funciones químicas de la poliolefina funcionalizada. Por ejemplo, si se injerta en el PVDF un monómero que comprende una función anhídrido de ácido, la poliolefina funcionalizada podrá comprender funciones epóxido o bien hidroxilo. Se trata por ejemplo de un copolímero del etileno y de un epoxi insaturado preferiblemente del (met) (acrilato de glicidilo, y eventualmente de un (met) acrilato de alquilo en C1-C8 o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. De la misma manera, si se injerta en el PVDF un monómero polar insaturado que comprende una función epóxido o hidróxido, la poliolefina funcionalizada podrá comprender funciones de anhídrido de ácido. Se trata por ejemplo de un copolímero del etileno, de un anhídrido de ácido insaturado, preferiblemente el anhídrido maléico, y eventualmente de un (met) acrilato de alquilo en C1 -C8.

35 Capa L'<sub>3</sub>

La capa en barrera L'<sub>3</sub> comprende un polímero en barrera que se escoge entre el EVOH o una mezcla con base en EVOH, el poli (ácido glicólico) (PGA) o la polidimetil cetona (PDMK).

40 Preferiblemente, se injerta un monómero polar insaturado en el PVDF que posee una o varias funciones químicas susceptibles de reaccionar con la función del polímero de barrera. Por ejemplo, en el caso del EVOH, una muy buena adhesión se obtiene si se injerta un anhídrido de ácido insaturado en el PVDF preferiblemente el anhídrido maléico.

45 El EVOH es también llamado copolímero etileno acetato de vinilo saponificado. Se trata de un copolímero que tiene un contenido en etileno de 20 a 70% en moles, no siendo el grado de saponificación de su componente de acetato de vinilo inferior al 95% en moles. El EVOH constituye una buena barrera para el oxígeno y para los hidrocarburos. Ventajosamente el EVOH tiene un índice de fluidez en estado fundido entre 0,5 y 100 G/10min (230°C, 2,26 kG), preferiblemente entre 5 y 30. Se entiende que el EVOH puede contener proporciones bajas de otros ingredientes comonomero, comprendiendo alfa olefinas, como el propileno el isobuteno, el alfa-octeno, ácidos carboxílicos insaturados o sus sales, ésteres alquílicos parciales, ésteres alquílicos completos.

50 Para las mezclas a base de EVOH, el EVOH forma la matriz es decir la fase continua y representa al menos 40% en peso de la mezcla y preferiblemente al menos 50%. Otro ingrediente de la mezcla se escoge entre las poliolefina las poliamidas y los modificantes de impacto. El modificante de impacto puede ser escogido entre:

55

a) los copolímeros etileno- (met) acrilato de alquilo funcionalizado;

b) los elastómeros, preferiblemente los EPR, EPDM y NBR, estos elastómeros pueden ser funcionalizados;

c) los copolímeros en bloque S-B-S lineales o en estrella, eventualmente hidrogenados. (Son también designados por S-EB-S), estos polímeros pueden ser funcionalizados;

5

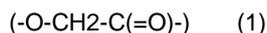
La polidimetil cetona (PDMK) puede ser obtenida por la pirólisis del anhídrido iso-butírico tal como se observa en la solicitud FR 2851562 que se incorpora aquí por referencia. Un procedimiento para llegar a la polidimetil cetona es el siguiente: a) se precalienta a presión atmosférica entre 300 y 340°C una mezcla que comprende 1 a 50% en volumen de anhídrido iso butírico para respectivamente 99 a 50% de un gas inerte, luego esta mezcla es llevada a una temperatura comprendida entre 400 a 550 °C durante un tiempo comprendido entre 0,05 y 10 s para obtener una mezcla de dimetil cetona, de gas inerte, de ácido butírico y de anhídrido iso butírico que no hayan reaccionado, c) la corriente precedente es enfriada para separar la dimetil cetona y el gas inerte del alcohol isobutirico y del anhídrido iso-butílico, d) la dimetil cetona se absorbe en un solvente de tipo hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o alicíclico y sustituido y no sustituido, luego se ceba la polimerización de la dimetil cetona con la ayuda de un sistema de catalizador catiónico soluble en ese solvente y que comprende un cebador, un catalizador y un cocatalizador, e) al final de la polimerización se elimina la dimetil cetona que no ha reaccionado y se separa la PDMK del solvente de los restos de sistema de catálisis. El catalizador puede ser por ejemplo el  $AlBr_3$ , el cebador es por ejemplo el cloruro de tert-butilo y el o-cloranilo es por ejemplo el cocatalizador.

10

15

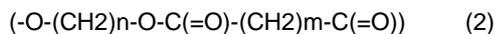
20

El PGA es un polímero que contiene en peso al menos 60%, ventajosamente 70%, preferiblemente 80% de las estructuras (1) siguientes:



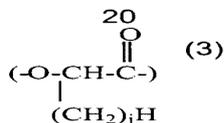
25

Este polímero puede ser fabricado en caliente a una temperatura comprendida entre 120 y 250°C el 1,4- dioxano-2,5-diona en presencia de un catalizador tal como una sal de estaño, comprende por ejemplo  $SnCl_4$ . La polimerización se hace en masa o en un solvente. El PGA puede contener las otras estructuras (2) a (6) siguientes:

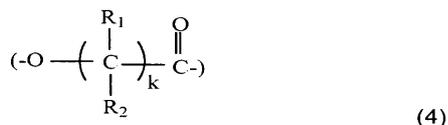


30

siendo n un entero comprendido de 1 a 10 y siendo m un entero comprendido entre 0 a 10.

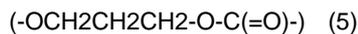


siendo j un entero comprendido entre 1 y 10;



35

En donde k es un entero comprendido entre 2 y 10 y  $R_1$  y  $R_2$  designan cada uno independiente el uno del otro H o un grupo alquilo en C1-C10;



40

o



45

El PGA se describe en la patente europea EP 925915B1.

Capa L<sub>4</sub>

50

La capa L<sub>4</sub> comprende al menos una poliolefina eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada compatible. En el caso de la mezcla, ésta comprende en peso de 1 a 99 %, ventajosamente de 10 a 90%,

preferiblemente de 10 a 50%, de poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 50 a 90%, de poliolefina.

5 En el caso en el cual  $L_3$  no está presente, la adhesión entre  $L_2$  y  $L_4$  se mejora si se utiliza para  $L_4$  una mezcla tal como la poliolefina funcionalizada que comprende funciones químicas susceptibles de reaccionar con la o las funciones del monómero polar insaturado injertado en el PVDF.

Capa  $L'_4$  eventual

10 La capa  $L'_4$  eventual se dispone entre  $L'_3$  y  $L'_5$  y tiene por función promover la adhesión entre estas dos capas. El aglomerante de adhesión comprende al menos un polímero que mejora la adhesión entre las capas.

15 Este polímero puede ser ventajosamente una poliolefina funcionalizada eventualmente mezclada con una poliolefina con la cual es compatible. En el caso en donde se utiliza una mezcla, ésta comprende en peso de 1 a 99%, ventajosamente de 10 a 90%, preferiblemente de 50 a 90%, de al menos una poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 10 a 90 % de al menos una poliolefina.

Capa de barrera  $L'_5$  o  $L'_6$  eventual

20 La función de la capa de barrera  $L_5$  y  $L'_6$  impide la difusión de compuestos químicos del exterior del tubo hacia el interior o a la inversa. Por ejemplo, permite evitar la contaminación del fluido por contaminantes. El oxígeno y los productos químicos como los hidrocarburos por ejemplo son contaminantes. En el caso más específico de los gases, la humedad puede ser considerada como un contaminante.

25 La capa de barrera puede comprender un polímero de barrera como por ejemplo:

- PDMK;
- EVOH o una mezcla con base en EVOH;
- PGA.

30 La capa de barrera es preferiblemente una envoltura de metal. Otra de sus funciones de barrera, la envoltura de metal tiene también por función reforzar la resistencia mecánica del tubo. Otro interés para utilizar una envoltura de metal es poder acodar o deformar el tubo sin que éste retome su posición inicial bajo el efecto de las tensiones mecánicas engendradas por las tapas de polímeros termoplásticos. El metal puede ser acero, cobre o aluminio o una aleación de aluminio. Se trata preferiblemente de aluminio o de una aleación de aluminio por razones de resistencia a la corrosión o de y flexibilidad. Se fabrica la envoltura de metal según uno de los procedimientos conocidos del experto en la técnica. Podrá referirse particularmente a los documentos siguientes que describen procedimientos que permiten realizar tubos compuesto/metal: US 6822205, EP 0581208 A1, EP 0639411 B1, EP 0823867 B1, EP 0920972 A1. Preferiblemente, se utiliza el procedimiento que consiste en:

40 conformar alrededor de las capas de polímeros termoplásticos ya coextrudidos (es decir  $L_1$ . $L_4$ o  $L'_1$  o  $L'_5$ ) una banda de metal que presenta bordes longitudinales codados hacia un lado común y colocados en apoyos los unos sobre los otros extendiéndose sensiblemente de manera paralela con el eje longitudinal del tubo en plástico,

45 

- luego los bordes longitudinales son soldados en conjunto. Forman por tanto una unión de soldadura longitudinal.
- después de haber soldado los bordes longitudinales de la banda de metal, se obtiene por lo tanto una envoltura metálica tubular.

50 Para mejorar la adhesión de la capa de barrera  $L_5$  se puede disponer una capa de aglomerante de adhesión entre  $L_5$  y  $L_4$  y/o entre  $L_5$  y el eventual  $L_6$ . Incluso para la capa de barrera  $L'_6$  se puede disponer una capa de aglomerante de adhesión entre  $L'_6$  y  $L'_5$  y/o entre  $L'_6$  y eventualmente  $L'_7$ . El aglomerante de adhesión es por ejemplo una poliolefina funcionalizada que comprende funciones ácido o anhídrido de ácido, por ejemplo del ácido (met) acrílico o del anhídrido maléico. Puede tratarse por ejemplo de un polietileno o de un polipropileno sobre el cual se injerta el ácido (met) acrílico o del anhídrido maléico. Se puede citar a título de ejemplo las poliolefina funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA bajo las referencias OREVAC 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707,18729,

18732, 18750, 18760, PP-C, CA100 o por la sociedad UNIROYAL CHEMICAL bajo la referencia POLYBOND® 1002 o 1009 (polietileno sobre el cual se injerta el ácido acrílico).

Capa L<sub>6</sub> o L'<sub>7</sub> eventual.

5

El tubo puede eventualmente comprender una capa L<sub>6</sub> o L'<sub>7</sub> que comprende al menos una poliolefina. las poliolefina de L<sub>4</sub> y L<sub>6</sub> o de de L'<sub>5</sub> o L'<sub>7</sub> pueden ser idénticos o diferentes. La L<sub>6</sub> o L'<sub>7</sub> tiene por función proteger mecánicamente el tubo (por ejemplo contra los impactos soportados por el tubo cuando es instalado) y también reforzar mecánicamente el tubo completo, lo que puede permitir reducir los espesores de las otras capas.

10

Gracias a sus buenas propiedades termomecánicas el PEX se utiliza ventajosamente para L<sub>4</sub> y/o para L<sub>6</sub> o bien para L'<sub>5</sub> y/o L'<sub>7</sub>.

15

Cada una de las capas del tubo multicapa, particularmente la o las capas de poliolefina, puede contener aditivos habitualmente utilizados en mezcla con termoplásticos, por ejemplo antioxidantes, agentes lubricantes, colorantes, agentes ignífugos, cargas minerales u orgánicas agentes antiestáticos como por ejemplo negro de carbono o nano tubos de carbonos. El tubo puede también comprender otras capas, como por ejemplo una capa exterior aislante.

20

Ejemplo del tubo bajo la primera forma preferida (*best mode*).

El tubo comprende disponer la una contra la otra en el orden indicado (del interior al exterior del tubo):

- una capa L<sub>1</sub> que comprende al menos un PVDF homo o copolímero;
- una capa L<sub>2</sub> que comprende un PVDF funcionalizado o la mezcla según la invención, el monómero polar insaturado que se injerta en el PVDF siendo un anhídrido de ácido carboxílico, preferiblemente anhídrido maléico;
- una capa L<sub>3</sub> que comprende al menos una poliolefina funcionalizada que posee funciones capaces de reaccionar con el anhídrido de ácido carboxílico, eventualmente mezclado con una poliolefina. Ventajosamente, se trata de una poliolefina funcionalizada que posee funciones epóxido o hidróxi. Por ejemplo, puede tratarse de un copolímero del etileno, de un epóxido insaturado, preferiblemente del metacrilato de glicidilo, y eventualmente de un (met) acrilato de alquilo en C1-C8.
- una capa L<sub>4</sub> que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX;
- una capa en barrera L<sub>5</sub> bajo la forma de una envoltura de metal, preferiblemente en aluminio;
- una capa L<sub>6</sub> que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX.

40

Preferiblemente una capa de aglomerante de adhesión se dispone entre L'<sub>6</sub> y L'<sub>5</sub> y/o entre L'<sub>6</sub> y L'<sub>7</sub>. Preferiblemente, el aglomerante de adhesión es una poliolefina funcionalizada que comprende funciones ácido o anhídrido de ácido, por ejemplo del ácido del (met) acrílico o del anhídrido maléico. Puede tratarse por ejemplo de un polietileno o de un polipropileno sobre el cual se injerta el ácido (met) acrílico o el anhídrido maléico.

45

Ejemplo de tubo bajo la segunda forma preferida (*best mode*):

El tubo comprende dispuestas la una contra la otra en orden indicado del interior hacia el exterior del tubo:

50

- una capa L'<sub>1</sub> que comprende al menos un PVDF homo o copolímero;
- una capa L<sub>2</sub> que comprende un PVDF funcionalizado o la mezcla según la invención, el monómero polar insaturado que se injerta en el PVDF siendo un anhídrido de ácido carboxílico, preferiblemente el anhídrido maléico;

55

- una capa de barrera L<sub>3</sub> que comprende un EVOH o una mezcla con base en EVOH;

- una capa L<sub>4</sub>' de aglomerante de adhesión;
  - una capa L<sub>5</sub>' que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX;
- 5
- una capa en barrera L<sub>6</sub>' bajo la forma de una envoltura de metal, preferiblemente en aluminio;
  - una capa L<sub>7</sub>' que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX;

10 preferiblemente una capa de aglomerante de adhesión se expone entre L<sub>6</sub>' y L<sub>5</sub>' y/o L<sub>6</sub>' y L<sub>7</sub>'. Preferiblemente, el aglomerante de adhesión es una poliolefina funcionalizada que comprende funciones ácido o anhídrido de ácido, por ejemplo del ácido (met) acrílico o del anhídrido maléico. Puede tratarse por ejemplo de un polietileno o de un polipropileno sobre el cual se injerta el ácido (met) acrílico o del anhídrido maléico.

15 Preferiblemente una capa de aglomerante de adhesión se dispone entre L<sub>6</sub>' y L<sub>5</sub>' y/o entre L<sub>6</sub>' y L<sub>7</sub>'. Preferiblemente, el aglomerante de adhesión es una poliolefina funcionalizada que comprende funciones ácido o anhídrido de ácido, por ejemplo del ácido del (met) acrílico o del anhídrido maléico. Puede tratarse por ejemplo de un polietileno o de un polipropileno sobre el cual se injerta el ácido (met) acrílico o el anhídrido maléico.

#### 20 Obtención de los tubos

El tubo puede ser fabricado por la técnica de coextrusión. Esta técnica se apoya en la utilización de tantas extrusoras que hay como de capas hay para extrudir.

25 Cuando la poliolefina es un PVX de tipo B (reticulación por grupos silanos), se comienza por extrudir la poliolefina no reticulada. La reticulación se realiza sumergiendo los tubos extrudidos en piscinas de aguas calientes para cebar la reticulación. Con un PEX de tipo A (reticulación con la ayuda de un cebador de radicales), la reticulación se realiza con la ayuda de un cebador de radicales que se activa térmicamente durante la extrusión. Con un PEX de tipo C, se comienza por extrudir todas las capas, luego se irradia el tubo completo para cebar la reticulación del polietileno. La irradiación se hace con la ayuda de un haz de electrones en dosis de 3 a 35 MRAD.

#### 30 Utilización del tubo

El tubo de capas múltiples puede ser utilizado para el transporte de diferentes fluidos.

35 El tubo es apropiado para el transporte de agua, particularmente de agua caliente, en particular el transporte de agua caliente en red. El tubo puede ser utilizado por el transporte de agua caliente de calefacción (temperatura superior de 60°C incluso 90°C). un ejemplo de aplicación interesante es el de la calefacción radiante por el suelo (placa radiante) en la cual el tubo utilizado para transportar el agua caliente se dispone bajo el suelo o la plancha. El agua se calienta por una caldera y se transporta a través del tubo. Otro ejemplo es aquel en el cual el tubo sirve como transportador de agua caliente hacia un radiador. El tubo puede así pues ser utilizado para los sistemas de calentamiento de agua por radiación. La invención también se relaciona con un sistema de calentamiento en red que comprende el tubo de la invención.

45 La resistencia química del tubo se adapta para un agua que contiene aditivos generalmente en cantidades reducidas, inferiores a 1%) que pueden alterar las poliolefina, particularmente el polietileno, sobre todo en caliente. Estos aditivos pueden ser agentes oxidantes tales como el cloro y ácido hipocloroso, derivados clorados, agua de lejía, ozono,...

50 Para las aplicaciones en las cuales el agua que circula es agua potable, agua destinada para aplicaciones médicas o farmacéuticas o un líquido biológico, se prefiere tener una capa de polímero fluorado no modificado como capa en contacto con el agua (capa L<sub>1</sub> o L<sub>1</sub>'). Los microorganismos (bacterias, gérmenes, mohos...) puede tender a desarrollarse en un polímero fluorado, particularmente en el PVDF. Además, es preferible que la capa en contacto con el agua o el líquido biológico sea una capa de polímero fluorado no modificada como una capa de polímero fluorado o modificada para evitar la migración del monómero insaturado no injertado (libre) en el agua o el líquido biológico.

55 Las propiedades de barrera del tubo lo convierten en utilizable para el transporte del agua en los terrenos contaminados frenando la migración de contaminantes hacia el fluido transportado. Las propiedades de barrera son también útiles para evitar la migración del oxígeno en el agua (DIN-4726), lo que puede ser nefasto en el caso en el cual el tubo sea

utilizado para transportar agua caliente de calefacción (la presencia de oxígeno es fuente de corrosión de las piezas en acero o hierro en la instalación de la calefacción). Se desea igualmente frenar la migración de los contaminantes presentes en la capa de la poliolefina antioxidantes, residuos de polimerización...) hacia el fluido transportado.

5 Más generalmente, el tubo de capas múltiples se utiliza para el transporte de productos químicos, particularmente aquellos susceptible de degradar químicamente las poliolefinas.

10 El tubo de capas múltiples puede también ser utilizado para el transporte de un gas, particularmente de un gas bajo presión. Cuando la poliolefina es un polietileno de tipo P80 o un P100, es particularmente adaptado para una resistencia de presiones superiores a 10 BAR, incluso superiores a 20 BAR, incluso aún superiores a 30 BAR. El gas puede ser de diferente naturaleza, puede tratarse por ejemplo:

- 15 • de un hidrocarburo gaseoso ( por ejemplo el gas urbano, un alcano gaseoso, particularmente el etano, propano, butano, un alcano gaseoso, particularmente etileno, propileno, buteno),
- nitrógeno,
- helio,
- 20 • hidrógeno,
- oxígeno,
- 25 • un gas corrosivo o susceptible de degradar el polietileno o el propileno. Por ejemplo, puede tratarse de un gas ácido o corrosivo, tal como H<sub>2</sub>S o HCl o HF.

30 Se menciona también el interés de estos tubos para las aplicaciones unidas a la climatización en las cuales el gas que circula es un criógeno. Puede tratarse de CO<sub>2</sub>, particularmente de CO<sub>2</sub> súper crítico, gas de HFC o HCFC. La capa L1/ L'1 eventual o bien la capa L2/L'2 resisten bien a estos gases pues se trata de polímeros fluorados. Preferiblemente, el polímero fluorado de estas capas es el PVDF. Pues resiste particularmente bien, es posible que los criógenos condensen en ciertos puntos del circuito de climatización y sea limpio. El tubo de capas múltiples puede por lo tanto también aplicarse en caso en donde el gas criógeno se condensa bajo forma líquida.

### 35 Ejemplos

Productos utilizados:

40 KINAR ® 720: PVDF homopolímero de la sociedad ARKEMA índice de fluidez 20g/ 10 min( 230°G 5kg) y temperatura de fusión 170°C teniendo las siguientes características:

Tc: 135°C

σy : 55 M Pa

v : 900 Pa.s (230°C, 100 s-1)

módulo de Young : 2200 MPa

45 OREVAC ® 13302: polietileno de tipo LLDPE sobre el cual se injerta el anhídrido maléico con índice de fluidez 1g/10min y temperatura de fusión 124°C

50 LOTADER ® AX 8840: copolímero del etileno (92%) y de metracrilato de glicidilo (8% en peso) de la sociedad ARKEMA que tiene un índice de fluidez de 5 según la ASTM D-1238.

PEX: obtenido a partir de una mezcla de 95% en peso de BORPEX ® ME-2510 y de 25% de MB-51, dos productos comercializados por BOREALIS. La reticulación se realiza por calentamiento y es debida a la presencia de la función silano en el polietileno

55 PVDF-1: copolímero BDF-HVDP que tiene 16% en peso de HFP con :

Tc : 103°C

σy:18MPa

v : 900 Pa.s

módulo de Young tracción: 360 MPa

5

#### **Ejemplo 1:** preparación de un PVDF funcionalizado

10

En una extrusora de tipo Warner 40 se mezcla a 190°C el PVDF-1 con 2% de anhídrido maléico. Esta mezcla se hace con todos los pozos de la extrusora cerrados, con una velocidad de tornillo de 200 giros/minuto y un caudal de 60 kg/h. el producto que se granula en anillos se introduce en un saco que posee una capa hermética en aluminio. Este saco se irradia bajo 20k Gray. El producto después de la irradiación es de nuevo pasado en la extrusora a 245 ° C bajo un vacío máximo y a 200 giros/minutos. El caudal es de 25kg/h. el análisis infrarrojo después de esta etapa de desvolatilización muestra una tasa de injerto de 0,31% y una tasa de anhídrido maléico libre de 300ppm. Este producto se denomina PVDF funcionalizado 1.

15

#### **Ejemplo 2:** preparación de un PVDF funcionalizado

20

Se retoman las condiciones del ejemplo 1 pero con el KINAR ®720 en lugar del PVDF-1. El análisis infrarrojo del producto después de la desvolatilización muestra una tasa de injerto de 0,50% y una tasa de anhídrido maléico libre de 300ppm. Este producto se denomina PVDF funcionalizado 2.

#### **Ejemplo 3 (comparativo)**

25

Se fabrica con la ayuda de una extrusora Mc Neil un tubo de capas multiples (diámetro externo: 14mm) que presenta la estructura siguiente:

KYNAR® 720 (130 mm) / PVDF funcionalizado 2 (50 mm) / LOTADER® AX 8840 (50 mm) / PEX (780 mm).

30

La capa de PEX es la capa externa. Todas las capas se adhieren entre ellas. La extrusión se realiza a 40 m/minuto en las condiciones siguientes:

35

- capa de PE : 230°C
- LOTADER® AX 8840 : 250°C
- PVDF funcionalizado : 250°C
- KYNAR® 720 : 250°C

40

La capa de KINAR® asegura una excelente protección química de la capa de PEX. La adhesión entre las capas de PVDF funcionalizado y de LOTADER ® 8840 cinco días después de la extrusión se mide a 10 N/cm por mondadura circunferencial. La adhesión es de tipo adhesivo.

#### **Ejemplo 4 (comparativo)**

45

Se fabrica en las mismas condiciones que en el ejemplo 3 un tubo que presenta la estructura siguiente:

KYNAR® 720 (130 mm) / PVDF funcionalizado 2 diluido a 50% en un copolímero VDF-HFP que contiene 16% d'HFP y que presenta una viscosidad a 230°C de 900 Pa.s à 100 s-1 (50 mm) / LOTADER® AX 8840 (50 mm) / PEX (780 mm).

50

La extrusión se realiza a 40 m/minuto. La capa de PEX es la capa externa. Todas las capas se adhieren entre ellas. La adhesión entre las capas de la mezcla de PVDF y LOTADER ® 8840 se midió a 20 M/cm por mondadura circunferencial después de 5 días. La adhesión es de tipo adhesivo.

#### **Ejemplo 5 (según la invención)**

55

Se fabrica las mismas condiciones que en el ejemplo 3 un tubo que presenta la estructura siguiente.

KYNAR® 720 (130 mm) / PVDF funcionalizado 1 (50 mm) / LOTADER® AX 8840 (50 µm) / PEX (780 µm).

## ES 2 363 103 T3

La extrusión se realiza a 40 m/minuto. La adhesión se mide a 60m/cm por mondadura circunferencial o después de 5 días. La adhesión es de tipo cohesivo en la capa de LOTADER® 8840.

5

Tabla 1

Ejemplo	Naturaleza de x en una estructura de KINAR® 720 /X/LOTADER®AX8840 /PEX	adhesión	
		3 (comp.)	PVDF funcionalizado 2
4 (comp.)	PVDF funcionalizado 2 diluido a 50% en un copolímero VDF-HFP que contiene 16% deHFP que tiene una viscosidad a 230°C de 900 Pa.s a 100 s-1	adhesivo	20 N/cm
5 (inv.)	PVDF funcionalizado	cohesivo	60 N/cm

10

En las estructuras de los ejemplos 3 a 5, el LOTADER® AX 8840 sirve de aglomerante de adhesión entre el PVDF funcionalizado y el PEX

## REIVINDICACIONES

5 1. Tubo de capas múltiples que comprende (en el orden del interior hacia el exterior del tubo) dispuestos el uno contra el otro:

- eventualmente una capa  $L_1$  comprende al menos un polímero fluorado, de preferencia un PVDF;
- una capa  $L_2$  que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto por irradiación de al menos un monómero polar insaturado sobre PVDF;
- 10 • eventualmente una capa  $L_3$  de un aglomerante de adhesiones;
- una capa  $L_4$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente una mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada,
- 15 • eventualmente una capa de barrera  $L_5$ ;
- eventualmente una capa  $L_6$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;

20 caracterizada por que el PVDF sobre el cual se injerta el monómero polar insaturado es un copolímero de VDF cuyo contenido en peso es al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y de al menos un monómero copolimerizable con el VDF, que presenta las características siguientes:

- 25 • una temperatura de cristalización  $T_c$  ( medida por DSC según la norma ISO 11357-3) que va de 50 a 120°C, preferiblemente de 85 a 110°C;
- una tensión al umbral  $\sigma_y$  que va de 10 a 40 MPa preferiblemente de 10 a 30 MPa;
- 30 • una viscosidad  $\nu$  en el estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a 100 s<sup>-1</sup> que va de 100 a 1500 Pa.s, preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.)

35 2. Tubo de capas múltiples que comprende (en el orden del interior hacia el exterior del tubo) dispuestas la una contra la otra:

- eventualmente una capa  $L'_1$  que comprende al menos un polímero fluorado, preferiblemente un PVDF;
- una capa  $L'_2$  que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto por irradiación de al menos un monómero insaturado en un PVDF;
- una capa de barrera  $L'_3$  que comprende un polímero en barrera escogido entre el EVOH o una mezcla con base en EVOH, PGA o PDMK;
- 40 • eventualmente una capa  $L'_4$  de un aglomerante de adhesión;
- una capa  $L'_5$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;
- eventualmente una capa de barrera  $L_6$ ;
- eventualmente una capa  $L'_7$  que comprende al menos una poliolefina, eventualmente en mezcla con al menos una poliolefina funcionalizada;

45 caracterizado porque el PVDF en el cual se injerta el monómero polar insaturado es un copolímero del VDF cuyo contenido en peso es al menos 50%, preferiblemente al menos 75% y al menos un monómero copolimerizable con el VDF, que presenta las siguientes características:

- 50 • una temperatura de cristalización  $T_c$  (medida por DSC según la norma ISO 11357-3) que va de 50 a 120°C, preferiblemente de 85 a 110°C;
- una tensión al umbral  $\sigma_y$  que va de 10 a 40 Mpa, preferiblemente de 10 a 30 Mpa;
- una viscosidad  $\nu$  en estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a 100 s<sup>-1</sup>) que va de 100 a 1500 Pa.s, preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.

3. Tubo de capas múltiples según una de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado por que la capa de de barrera L5 y L'6 es una vaina de metal preferiblemente en aluminio.
- 5 4. Tubo de capas múltiples según la reivindicación 1 que comprende dispuestas la una contra la otra en el orden indicado (del interior al exterior del tubo):
- una capa L<sub>1</sub> que comprende al menos un PVDF homo- o copolímero;
  - una capa L<sub>2</sub> que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto de irradiación de al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, preferiblemente el anhídrido maléico en un PVDF;
  - una capa L<sub>3</sub> que comprende al menos una poliolefina funcionalizada que posee funciones capaces de reaccionar con el anhídrido del ácido carboxílico, eventualmente mezclado con una poliolefina;
  - una capa L<sub>4</sub> que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX;
  - una capa de barrera L<sub>5</sub> bajo la forma de una vaina de metal, preferiblemente en aluminio;
  - una capa L<sub>6</sub> que comprende al menos un polietileno preferiblemente de tipo PEX.
- 10 5. Tubo de capas múltiples según la reivindicación 2 que comprende dispuestas la una contra la otra en el orden indicado ( del interior hacia el exterior del tubo):
- una capa L'<sub>1</sub> que comprende al menos un PVDF homo- o copolímero;
  - una capa L'<sub>2</sub> que comprende al menos un PVDF funcionalizado, obtenido por el injerto por irradiación de al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, preferiblemente el anhídrido maléico en un PVDF;
  - una capa de barrera L'<sub>3</sub> que comprende un EVOH o una mezcla a base de EVOH;
  - una capa L'<sub>4</sub> de aglomerante de adhesión;
  - una capa L'<sub>5</sub> que comprende al menos un polietileno, preferiblemente de tipo PEX;
  - una capa de barrera L'<sub>6</sub> bajo la forma de una vaina de metal, preferiblemente en aluminio;
  - una capa L'<sub>7</sub> que comprende al menos un polietileno preferiblemente de tipo PEX.
- 15 6. Tubo de capas múltiples según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el PVDF sobre el cual se ha injertado el monómero polar insaturado presenta antes del injerto un módulo de Young en tracción que va de 200 a 1000 MPa, preferiblemente de 200 a 600 MPa.
- 20 7. Tubo de capas múltiples según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que una capa de aglomerante de adhesión se dispone
- entre L<sub>5</sub> y L<sub>4</sub> y/o L<sub>5</sub> y L<sub>6</sub>
  - bien entre L'<sub>6</sub> L'<sub>5</sub> y/o L'<sub>6</sub> y L'<sub>7</sub>
- 25 8. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el PVDF funcionalizado de la capa L<sub>2</sub> o de la capa L'<sub>2</sub> se mezcla con otro PVDF homo-y/o copolímero.
- 30 9. Tubo según la reivindicación 8 caracterizado por que el PDVF funcionalizado y el PDVF son compatibles y por que la mezcla no presenta más que un solo pico de fusión por DSC.
- 35 10. Tubo según una de las reivindicaciones 8 o 9 caracterizado por que el PVDF es un copolímero del VDF y de al menos un monómero copolimerizable con el VDF que tiene un contenido en peso de VDF de al menos 50%, preferiblemente de al menos 75% que presenta las siguientes características:
- una temperatura de cristalización T<sub>c</sub> (medida por DSC según la norma ISO 11357-3) que va de 50 a 120°C, preferiblemente de 85 a 110°C;
  - una tensión en el umbral óy que va de 10 a 40MPa, preferiblemente de 10 a 30 MPa;
  - una viscosidad  $\nu$  en estado fundido (medida con un reómetro capilar a 230°C a 100 s<sup>-1</sup>) que va de 100 a 1500 Pa.s preferiblemente de 400 a 1200 Pa.s.
- 40 11. Tubo según la reivindicación 10 caracterizado por que el PVDF presenta un módulo de Young en tracción (ASTM D-638) que preferiblemente va de 200 a 1000 MPa, preferiblemente de 200 a 600 MPa.
- 45 12. Utilización de un tubo tal como se definió en una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 11 para el transporte de agua, particularmente agua caliente, productos químicos, un gas.

13. Utilización de un tubo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para transportar el agua caliente en un calentador radiante por el suelo (placa radiante) o para transportar el agua caliente hacia un elemento radiante.

5 14. Utilización de un tubo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en los sistemas de calentamiento por radiación.

15. Utilización según las reivindicación 12 caracterizada por que el gas es un hidrocarburo gaseoso, hidrógeno, helio, oxígeno, un gas corrosivo o susceptible de degradar el polietileno o el polipropileno, un criógeno.

10

16. Un sistema de calentamiento por radiación que comprende al menos un tubo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.