

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 702**

51 Int. Cl.:
C08L 77/06 (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05794788 .9**
96 Fecha de presentación: **03.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1797142**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

54 Título: **POLIAMIDAS FLEXIBLES SEMICRISTALINAS.**

30 Prioridad:
05.10.2004 FR 0410481

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**BLONDEL, Philippe;
MONTANARI, Thibaut;
LINEMANN, Annett;
AMOUREUX, Nicolas y
DECRAEMER, Henri**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 702 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

Poliamidas flexibles semicristalinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a estructuras de múltiples capas que comprenden una capa de alcohol etilenvinílico entre una capa externa en contacto con nafta o diesel y una capa externa, dicha capa externa consiste de una composición que comprende poliamidas flexibles semicristalinas. Dichas poliamidas son útiles para la fabricación de piezas, por extrusión o moldeo por inyección, que son resistentes a los líquidos utilizados en vehículos a motor y a disolventes.

Técnica anterior y el problema técnico

10 La poliamida nylon-12 (PA-12), debido a sus notables propiedades mecánicas y su resistencia a la nafta, aceite y grasas es muy utilizada en la capa externa de estructuras de múltiples capas que se utilizan en vehículos a motor y vehículos pesados. Debido a los desarrollos en motores y a un cambio en el entorno, es ahora un requisito que los termoplásticos puedan utilizarse a temperaturas de 20 a 30°C por encima de las temperaturas de operación de PA-12, mientras aún mantienen buena flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia química y buena convertibilidad en
15 la extrusión. Se conocen poliamidas que tienen un punto de fusión más alto que PA-12, como por ejemplo PA-6, PA-6,6, PA-4,6, PA-6,10, PA-6,12 y PA-10,10. Sin embargo, el problema no resuelto en el momento actual es que estas PA puras no son suficientemente flexibles.

La patente **EP 1 038 921** describe composiciones de termoplásticos basadas en poliamidas que comprenden, por peso:

20 50 a 99% de una poliamida;
 1 a 50% de una poliamida catalizada;
 0 a 40% de un plastificante;
 0 a 60%, preferiblemente 0 a 30%, de un modificador flexible;
 siendo el total 100%.

25 Estas composiciones son útiles para la fabricación de, por ejemplo, mangueras flexibles. Los ejemplos se refieren únicamente a PA-11 y PA-12, pero se mencionan en la descripción otras homopoliamidas y copoliamidas.

La Solicitud de Patente **US 2002-0019477** describe en los ejemplos materiales de moldeo que comprenden PA-6,12 con grupos terminales ácidos, PA-6,12 con grupos terminales amina, un EPR injertado (injertado con anhídrido maleico), un copolímero de etileno/alquil acrilato/glicidil metacrilato y un plastificante (BBSA). Se mencionan en la
30 descripción otras homopoliamidas y copoliamidas.

La Solicitud de Patente **US 2002-0082352** describe composiciones basadas en poliamida para su uso en estructuras de múltiples capas. Los ejemplos describen composiciones que comprenden PA-12 de alta viscosidad, un copolímero de poliamina/poliamida y un SEBS injertado o una mezcla de un copolímero de bloque de
35 etileno/propileno y de un polipropileno injertado. Se mencionan en la descripción otras homopoliamidas y copoliamidas.

La Solicitud de Patente **US 2002-0119272** describe composiciones basadas en poliamida para su uso en estructuras de múltiples capas. Una de las capas comprende:

 una poliamida seleccionada de PA-6, PA-6,6 y PA-6/6,6;
 una poliamina-poliamida;
 40 opcionalmente, una poliamida seleccionada de PA-11, PA-12, PA-6,12, PA-10,12 y PA-12,12.

La Solicitud de Patente **GB 2 390 658** describe estructuras de múltiples capas en forma de tuberías para el transporte de líquidos, es decir, aquellos que contienen hidrocarburos tales como combustible para un uso en vehículos automotores. Dichas estructuras de múltiples capas comprenden una capa de barrera de alcohol etilenvinílico (EVOH) dispuesta entre una capa interna de poliamida 6,10 (o 6,12) y una capa externa de poliamida 6
45 (o 6,10 o 6,12), las capas interna y externa están unidas directamente a la capa de barrera sin capas adhesivas intermedias. Sin embargo, los inventores han observado que la adhesión entre las capas internas y externas, por una parte, y la capa de EVOH, por otra parte, no es efectiva si el EVOH tiene un contenido bajo de etileno tal como un contenido de 32 mol%.

La presente invención se refiere a una estructura de múltiples capas que comprende una capa de EVOH y una capa
50 externa que consiste de una composición basada en una poliamida resultante de la cadena de unión de una diamina

que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, de un diácido que tiene de 10 a 12 átomos de carbono y, opcionalmente, de por lo menos un monómero seleccionado de lactamas, ácidos α,ω -aminocarboxílicos, diaminas y diácidos, esta composición puede ser utilizada a temperaturas de 20 a 30°C por encima de las temperaturas de operación de PA-12, mientras aún mantiene buena flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia química y buena convertibilidad en la extrusión.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere más particularmente a una estructura de múltiples capas en la que la capa interna está en contacto con nafta o diesel y que comprende, en forma sucesiva de afuera hacia adentro:

- una capa externa que consiste en la composición que comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 50 a 100% de por lo menos una poliamida A1 de fórmula X.Y/Z o 6.Y2/Z en la cual:

X representa los residuos de una diamina alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;

Y representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 10 a 14 átomos de carbono;

Y2 representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene 15 a 20 átomos de carbono y

Z representa por lo menos una unidad seleccionada de los residuos de una lactama, los residuos de un ácido α,ω -aminocarboxílico, la unidad X1.Y1 en la que X1 representa los residuos de una diamina alifática y Y1 representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico, las relaciones de peso $Z/(X + Y + Z)$ y $Z/(6 + Y2 + Z)$ están entre 0 y 15%;

- 0 a 40% de un plastificante;

- 0 a 50% de un modificador de impacto; y

- 0 a 50% de una poliamida A2.

- una capa PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

- una capa de EVOH;

- una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6.

Otras características particulares de la estructura de múltiples capas de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 15.

La presente invención se refiere también al uso de esta estructura de múltiples capas para la fabricación de dispositivos para el almacenamiento o transferencia de nafta y diesel, y a dispositivos para el almacenamiento o transferencia de nafta y diesel que comprenden tal estructura de múltiples capas.

Ventajosamente, la viscosidad intrínseca de la poliamida A1 es de entre 0,5 y 2 y preferiblemente de entre 0,8 y 1,8.

La ventaja de estas composiciones seleccionadas para la capa externa de la estructura de múltiples capas es la baja absorción de agua, que no supera el 3,5% y ventajosamente el 3% en peso. Otra ventaja en comparación con el uso de PA-6 es la buena resistencia a cloruro de zinc.

La proporción de Z es suficiente para reducir la cristalinidad de PA-X,Y y de PA-6,Y2 y facilitar la adición de plastificante o de modificador de impacto, pero no demasiada para no obtener una copoliamida que tiene un punto de fusión inferior al de PA-12.

Ventajosamente, la composición de la capa externa de la estructura de múltiples capas de la invención comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 100% de por lo menos una poliamida A1;

- 0 a 40% de un plastificante;

- 0 a 45 % de un modificador de impacto; y

- 0 a 45% de una poliamida A2.

En una realización preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 100% de por lo menos una poliamida A1;

- 0 a 20% de un plastificante;

ES 2 369 702 T3

- 0 a 45% de un modificador de impacto; y
- 0 a 45% de una poliamida A2.

En una realización preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 100% de por lo menos una poliamida A1;
- 5
- 0,0 a 10% de un plastificante;
 - 0 a 10% de un modificador de impacto; y
 - 0 a 45% de una poliamida A2.

En una realización más preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 95% de por lo menos una poliamida A1;
- 10
- 0 a 20% de un plastificante;
 - 0 a 45% de un modificador de impacto; y
 - 0 a 45% de una poliamida A2;

siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 5 a 45%.

En una realización más preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 85% de por lo menos una poliamida A1;
- 15
- 0 a 20% de un plastificante;
 - 0 a 45% de un modificador de impacto; y
 - 0 a 45% de una poliamida A2;

siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 15 a 45%.

20 En una realización más preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 80% de por lo menos una poliamida A1;
- 0 a 20% de un plastificante;
- 0 a 45% de un modificador de impacto; y
- 0 a 45% de una poliamida A2;

25 siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 20 a 45%.

En una realización más preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 55 a 80% de por lo menos una poliamida A1;
 - 4 a 20% de un plastificante;
 - 5 a 25% de un modificador de impacto; y
- 30
- 0 a 36% de una poliamida A2;

siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 20 a 45%.

En otra realización preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 70 a 95% de por lo menos una poliamida A1;
 - 0 a 20% de un plastificante;
- 35
- 0 a 30% de un modificador de impacto; y
 - 0 a 30% de una poliamida A2;

siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 5 a 30%.

En otra realización preferida la composición de dicha capa externa comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 70 a 95% de por lo menos una poliamida A1;
- 5 a 20% de un plastificante;
- 0 a 30% de un modificador de impacto; y

5 - 0 a 30% de una poliamida A2;

siendo el total del plastificante, el modificador de impacto y la poliamida A2 5 a 30%.

La composición de la capa externa de la estructura de múltiples capas de la invención puede también contener una poliolefina termoplástica como, por ejemplo, HDPE, LDPE o LLDPE.

10 Ventajosamente, la poliamida A1 es PA-6,y en la que 6 representa los residuos de hexametildiamina e y representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 10 a 18 átomos de carbono.

Más ventajosamente, la poliamida A1 es PA-6,10 (que tiene unidades de hexametildiamina y ácido sebácico), PA-6,12 (que tiene unidades de hexametildiamina y ácido dodecanodioico), PA-6,14 (que tiene unidades de hexametildiamina y ácido C14), PA-6,18 (que tiene unidades de hexametildiamina. y ácido C18) y PA-10,10 (que tiene unidades de 1,10-decanodiamina y ácido sebácico).

15 Esta estructura de múltiples capas de la presente invención es útil para la fabricación de dispositivos para almacenar o transferir nafta o diesel, en particular en vehículos a motor y vehículos pesados. La invención se refiere también a estos dispositivos. Estos dispositivos pueden ser tanques, mangueras, tuberías, contenedores. Estas estructuras pueden incluir otras capas que consisten de otros materiales.

20 Una ventaja de las composiciones de la capa externa de la estructura de múltiples capas de la invención en comparación con PA-12 es la temperatura de operación de 20 a 30°C más alta y el envejecimiento por calor mejorado.

25 Otra ventaja es que en esta estructura de múltiples capas, la composición de la capa externa en la que X es hexametildiamina e Y es ácido sebácico se adhiere a PA-6 (o mezclas que tienen una matriz de PA-6) y a EVOH. La capa de EVOH puede contener un modificador de impacto (por ejemplo, EPR o EPDM, opcionalmente injertados). De este modo, en una estructura que consiste de las siguientes capas sucesivas (a partir de la capa externa):

(1) PA-6,y/PA-6 o una mezcla que tiene una matriz de PA-6 / EVOH / PA-6 o una mezcla que tiene una matriz de PA-6;

no es necesario tener una capa de unión entre la capa externa y la capa de EVOH.

30 La adhesión directa de PA-6,10 a EVOH es, sin embargo, efectiva solamente si el EVOH tiene un contenido de etileno suficiente. Para el mismo contenido de etileno del EVOH, la adhesión a PA-6,10 es mayor que a PA-6,12. Para poder usar EVOHs con un contenido de etileno bajo, es necesario utilizar la estructura (1)

Descripción detallada de la invención

35 **Con respecto a la poliamida A1 y en primer lugar a "X"**, la diamina puede ser una α,ω -diamina de cadena lineal. Esta puede ser ramificada o una mezcla de una diamina lineal (cadena lineal) y una diamina ramificada.

Con respecto a "Y", el diácido puede ser un α,ω -diácido de cadena lineal. Este puede ser ramificado o una mezcla de un diácido lineal (cadena lineal) y de un diácido ramificado. Ventajosamente, Y contiene 10 a 12 átomos de carbono.

40 **Con respecto a "Z"**, su proporción es suficiente para reducir la cristalinidad de PA-X,Y y para que sea más fácil añadir plastificante o modificador de impacto, pero no demasiado alta como para no obtener una copoliamida que tiene un punto de fusión inferior al de PA-12. Esta proporción es como máximo del 15%, sin embargo, dependiendo de la naturaleza de los componentes de Z, puede variar - un experto en la técnica puede comprobar fácilmente la disminución de la cristalinidad mediante la realización de una medición de DSC (calorimetría diferencial de barrido) de PA-X,Y y a continuación de PA-X,Y/Z. Ventajosamente, la proporción de Z es de entre 0 y 10% y preferiblemente de entre 1 y 5%. La lactama puede seleccionarse de caprolactama y laurilactama. El número de átomos de carbono de X1 puede ser de entre 6 y 14. El número de átomos de carbono de Y1 puede ser de entre 6 y 14.

La poliamida A1 se fabrica utilizando técnicas conocidas para la producción de poliamidas.

50 **Con respecto al plastificante**, se selecciona de derivados de bencensulfonamida, como N-butilbencensulfonamida (BBSA), etiltoluensulfonamida o N-ciclohexiltoluensulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, como 2-etilhexilpara-hidroxibenzoato y 2-decilhexilpara-hidroxibenzoato; ésteres o éteres de alcohol tetrahidrofurfurílico, como

alcohol tetrahidrofurfurílico oligoetoxilado; y ésteres de ácido cítrico o ácido hidroximalónico, como malonato oligoetoxilado. También puede hacerse mención de decilhexil-para-hidroxibenzoato y etilhexil-para-hidroxibenzoato. Un plastificante particularmente preferido es N-butilbencensulfonamida (BBSA).

5 **Con respecto al modificador de impacto**, puede hacerse mención, por ejemplo, de poliolefinas, poliolefinas reticuladas, elastómeros EPR, EPDM, SBS y SEBS, siendo posible para estos elastómeros ser injertados con el fin de hacer más fácil la compatibilidad con la poliamida, copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter. Estos copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter son conocidos per se - son llamados también PEBAs (amidas de bloques de poliéter). También puede hacerse mención de elastómeros acrílicos, por ejemplo, los del tipo NBR, HNBR o X-NBR. A continuación se describen en detalle poliolefinas reticuladas y posteriormente poliolefinas.

10 **Con respecto a las poliolefinas reticuladas**, esta fase puede originarse (i) de la reacción de dos poliolefinas que tienen grupos que reaccionan entre sí, (ii) a partir de poliolefinas maleato con una molécula de diamino monomérica, oligomérica o polimérica, (iii) o de una (o más) poliolefinas insaturadas que portan insaturación y que pueden ser reticuladas, por ejemplo, mediante la vía de peróxido. Con respecto a la reacción de dos poliolefinas, esta fase de reticulación se origina, por ejemplo, de la reacción:

- de un producto (A) que comprende un epóxido insaturado;
- de un producto (B) que comprende un anhídrido de ácido carboxílico insaturado;
- opcionalmente de un producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado o de un ácido α,ω -aminocarboxílico.

20 Con respecto a las poliolefinas reticuladas, puede hacerse mención, como ejemplos de producto (A), de aquellas que comprenden etileno y un epóxido insaturado.

De acuerdo con una primera forma de la invención, (A) es un copolímero de etileno epóxido insaturado o una poliolefina injertada con un epóxido insaturado.

25 Con respecto a la poliolefinas injertadas con un epóxido insaturado, se entiende que el término "poliolefina" significa polímeros que comprenden unidades de olefina como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno o todas las demás unidades de α -olefina. Puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de:

- polietilenos, como LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, polipropileno, copolímeros de etileno/propileno, EPRs (caucho de etileno-propileno) o más PEs metalocenos (copolímeros obtenidos mediante catálisis en un solo sitio),
- 30 - copolímeros de bloque de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS), copolímeros de bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS), copolímeros de bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS), copolímeros de bloque de estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS), o terpolímeros de etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM);
- copolímeros de etileno con por lo menos un producto seleccionado de sales o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados.

35 Ventajosamente, la poliolefina se selecciona de LLDPE, VLDPE, polipropileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/alquil(met)acrilato. La densidad puede ventajosamente ser de entre 0,86 y 0,965 y el índice de fluidez (MFI) puede ser de entre 0,3 y 40 (en g/10 min a 190 °C/2,16 kg).

40 Con respecto a los copolímeros de epóxido de etileno insaturados, puede hacerse mención, por ejemplo, de copolímeros de etileno con un alquil (met)acrilato y con un epóxido insaturado o copolímeros de etileno con un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y con un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser de hasta 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno de por lo menos 50% en peso.

Ventajosamente, (A) es un copolímero de etileno alquil (met)acrilato epóxido insaturado.

Preferiblemente, el alquil (met)acrilato es tal que el alquilo tiene 2 a 10 átomos de carbono.

45 El IMF (índice de fluidez) de (A) puede, por ejemplo, ser de entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190 °C/2,16 kg).

Los ejemplos de alquil acrilatos y metacrilatos que pueden utilizarse son en particular metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilato de 2-etilhexilo. Los ejemplos de epóxidos insaturados que pueden utilizarse son en particular:

- 50 - ésteres y éteres alifáticos de glicidilo, como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato de glicidilo, itaconato de glicidilo, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, y

ES 2 369 702 T3

- ésteres y éteres alicíclicos de glicidilo, como 2-ciclohexen-1-il glicidil éter, ciclohexen-4,5-dicarboxilato de diglicidilo, ciclohexen-4-carboxilato de glicidilo, 5-norbornen-2-metil-2-carboxilato de glicidilo y endo-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxilato de diglicidilo.

5 De acuerdo con otra forma de la invención, el producto (A) es un producto que tiene dos grupos funcionales epóxido como, por ejemplo, bisfenol A diglicidil éter (BADGE).

Puede hacerse mención, como ejemplos de producto (B), de aquellos que comprenden etileno y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

(B) es un copolímero de etileno anhídrido de ácido carboxílico insaturado o una poliolefina injertada con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

10 La poliolefina puede seleccionarse de las poliolefinas mencionadas anteriormente que tienen que ser injertadas con un epóxido insaturado.

Los ejemplos de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados que pueden utilizarse como componentes de (B) son en particular anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido tetrahidroftálico.

15 Puede hacerse mención, como ejemplos de copolímeros de etileno, de un alquil (met)acrilato y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

La cantidad de anhídrido de ácido carboxílico insaturado puede ser de hasta 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno de por lo menos 50% en peso.

20 Ventajosamente, (B) es un copolímero de etileno con un alquil (met)acrilato y con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. Preferiblemente, el alquil (met)acrilato es tal que el alquilo tiene 2-10 átomos de carbono. El alquil (met)acrilato puede seleccionarse de los mencionados anteriormente. El IMF de (B) puede, por ejemplo, ser de entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C/2,16 kg).

25 No estaría fuera del alcance de la invención si una parte del copolímero (B) fuera a ser reemplazado por un copolímero de etileno/ácido acrílico o un copolímero de etileno/anhídrido maleico, habiendo sido el anhídrido maleico total o parcialmente hidrolizado. Estos copolímeros pueden comprender también un alquil (met)acrilato. Esta parte puede representar hasta 30% de (B).

De acuerdo con otra forma de la invención, (B) puede seleccionarse de ácidos policarboxílicos alifáticos, alicíclicos o aromáticos o sus anhídridos parciales o completos.

30 Puede hacerse mención, como ejemplos de ácidos alifáticos, de ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido octadecanodicarboxílico, ácido dodecensuccínico y ácido butanotetracarboxílico.

35 Puede hacerse mención, como ejemplos de ácidos alicíclicos, de ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido ciclopentanotricarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido hexanotricarboxílico, ácido metilciclopentanodicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endo-metilentetrahidroftálico y ácido metil-endo-metilentetrahidroftálico.

Puede hacerse mención, como ejemplos de ácidos aromáticos, de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico.

Puede hacerse mención, como ejemplos de anhídridos, de anhídridos parciales o completos de los ácidos anteriores.

40 Se utiliza ventajosamente ácido adípico.

Con respecto al producto (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, puede hacerse mención como ejemplos, de los productos (B) total o parcialmente hidrolizados. (C) es, por ejemplo, un copolímero de etileno ácido carboxílico insaturado y ventajosamente un copolímero de etileno ácido (met)acrílico.

45 Puede hacerse mención también de copolímeros de etileno alquil (met)acrilato ácido acrílico. Estos copolímeros tienen, por ejemplo, un IMF de entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C/2,16 kg).

La cantidad de ácido puede ser de hasta 10% en peso y preferiblemente 0,5 a 5%. La cantidad de (met)acrilato es por ejemplo de 5 a 40% en peso.

(C) también puede ser seleccionado de ácidos α,ω -aminocarboxílicos como, por ejemplo, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_{10}\text{COOH}$ y $\text{NH}_2\text{(CH}_2)_{11}\text{-COOH}$ y preferiblemente ácido aminoundecanoico.

50 La proporción de (A) y (B) necesaria para formar la fase de reticulación se determina de acuerdo con las reglas

usuales de la técnica mediante el número de grupos funcionales reactivos presentes en (A) y (B).

Por ejemplo, en las fases de reticulación que comprenden (C) seleccionado de ácidos α,ω -aminocarboxílicos, si (A) es un copolímero de etilen alquil (met)acrilato epóxido insaturado y (B) un copolímero de etilen alquil (met)acrilato anhídrido de ácido carboxílico insaturado, las proporciones son tales que la relación de los grupos funcionales de anhídrido con respecto a los grupos funcionales epoxi está en el orden de 1.

La cantidad de ácido α,ω -aminocarboxílico es entonces de 0,1 a 3% y preferiblemente de 0,5 a 1,5% de (A) y (B).

Con respecto a (C) que comprende un ácido carboxílico insaturado, es decir, (C) que es seleccionado, por ejemplo, de copolímeros de etileno/alquil (met)acrilato/ácido acrílico, la cantidad de (C) y (B) puede seleccionarse de modo que el número de grupos funcionales ácidos y de grupos funcionales anhídrido es por lo menos igual al número de grupos funcionales epoxi y, ventajosamente, los productos (B) y (C) se utilizan de manera tal que (C) representa 20 a 80% en peso de (B) y preferiblemente 20 a 50%.

No estaría fuera del alcance de la invención si se añade un catalizador. Estos catalizadores se utilizan generalmente para las reacciones entre los grupos epoxi y los grupos anhídrido.

Puede hacerse mención en particular, entre los compuestos capaces de acelerar la reacción entre el grupo funcional epoxi presente en (A) y el grupo funcional anhídrido o ácido presente en (B), de:

- aminas terciarias, como dimetilaurilamina, dimetilestearilamina, N-butilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, bencildimetilamina, piridina, 4-(dimetilamino)piridina, 1-metilimidazol, tetrametiletilhidrazin, N,N-dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina o una mezcla de aminas terciarias que tienen de 16 a 18 átomos de carbono y se conoce bajo el nombre de dimetilseboamina
- 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)
- fosfinas terciarias, como trifenilfosfina
- alquilditiocarbamatos de zinc.

La cantidad de estos catalizadores es ventajosamente de 0,1 a 3% y preferiblemente de 0,5 a 1% de (A) + (B) + (C).

Con respecto a las poliolefinas no reticuladas, puede hacerse mención de las poliolefinas descritas en la sección anterior y destinadas a ser injertadas con grupos reactivos. También puede hacerse mención de los productos (A) o (B) o (C) de la sección anterior pero usados solos con el fin de no reticularlos.

Con respecto a la poliamida A2, esta es una poliamida que no es idéntica a A1, pero podría ser seleccionada de la misma familia de A1. Puede hacerse mención de PA 11, PA 6 y PA 12. En una realización específica esta es una poliamida que contiene un catalizador de policondensación, como un ácido orgánico o mineral, por ejemplo, ácido fosfórico. El catalizador puede ser añadido a la poliamida A2 después de haber sido preparado por cualquier proceso o, simplemente y como se prefiere, puede ser el residuo del catalizador utilizado para su preparación. El término "poliamida catalizada" significa que la química continuará más allá de los pasos para la síntesis de la resina base y por lo tanto durante los pasos subsiguientes en la preparación de las composiciones de la invención. Las reacciones de polimerización y/o despolimerización pueden tener lugar muy sustancialmente durante la mezcla de las poliamidas A1 y A2 para preparar las composiciones de la presente invención. Por lo general, el Solicitante considera que (sin estar atado por esta explicación) la polimerización es continua (por extensión de la cadena) y que las cadenas se ramifican (por ejemplo mediante puentes a través de ácido fosfórico). Además, puede considerarse como una tendencia hacia el re-equilibrio del equilibrio de polimerización, y por lo tanto una clase de homogeneización. Sin embargo, se recomienda que las poliamidas se sequen completamente (y ventajosamente su contenido de humedad sea controlado adecuadamente) con el fin de evitar cualquier despolimerización. La cantidad de catalizador puede ser de entre 5 ppm y 15000 ppm de ácido fosfórico con respecto a A2. La cantidad de catalizador puede ser de hasta 3000 ppm con respecto a la cantidad de poliamida A2 y ventajosamente de entre 50 y 1000 ppm. En el caso de otros catalizadores, por ejemplo, ácido bórico, el contenido será diferente y puede seleccionarse apropiadamente dependiendo de las técnicas usuales para la policondensación de poliamidas. Ventajosamente, A2 se selecciona de PA-11, PA-6 y PA-12.

Con respecto a las proporciones de A1, del plastificante, o del modificador de impacto y de A2, estas pueden variar ampliamente.

Por ejemplo, para fabricar mangueras de utilidad para el transporte de nafta o diesel del tanque de un vehículo de motor al dispositivo de inyección y de regreso, el plastificante es (en peso) de entre 4 y 10% (ventajosamente de entre 4 y 8%), el modificador de impacto es de entre 5 y 15% (ventajosamente de entre 8 y 12%), la poliamida A2 es de entre 10 y 20% (ventajosamente de entre 12 y 17%) y el balance es hecho de poliamida A1. Ventajosamente, el modificador de impacto es una poliolefina reticulada. Ventajosamente, A1 es PA-6,y o PA-10,10. Ventajosamente, estas mangueras incluyen otras capas, como las fabricadas de, por ejemplo, PA-6, una mezcla de PA-6 y una poliolefina que tiene una matriz de PA-6, EVOH, fluoropolímero, poliéster, policetona alifática o PPS.

Con respecto a la preparación de las composiciones de la capa externa de la estructura de múltiples capas de la invención, estas pueden ser preparadas por mezclado por fusión de los componentes utilizando las técnicas habituales para termoplásticos.

Dichas composiciones pueden incluir adicionalmente por lo menos un aditivo seleccionado de:

- 5 colorantes;
- pigmentos;
- abrillantadores;
- antioxidantes;
- retardadores de fuego;
- 10 estabilizadores de UV;
- agentes de nano-relleno;
- agentes de nucleación.

Las estructuras de la presente invención pueden utilizarse para nafta y diesel. En dichas estructuras, una o más de las capas pueden contener sustancias conductoras con el fin de hacerlas antiestáticas. En dichas estructuras es posible añadir una capa que contiene sustancias conductoras con el fin de hacerlas antiestáticas y de este modo tornar a la estructura antiestática. Ventajosamente, estas estructuras se utilizan para hacer dispositivos para la transferencia o almacenamiento de líquidos y ventajosamente la capa mencionada en primer término es la capa externa, la capa mencionada en último término es la capa en contacto con el líquido almacenado o transportado. De acuerdo con una forma posible, la capa en contacto con el líquido toma la forma de dos capas de la misma composición, excepto la que está en contacto con el líquido, que contiene sustancias conductoras con el fin de hacerla antiestática y de este modo tornar a la estructura antiestática. En dichas estructuras el conductor puede ser negro de carbón o fibras de carbono o nanotubos de carbono. Es ventajoso utilizar un negro de carbón seleccionado de los que tienen una superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma ASTM D3037-89, de 5 a 200 m²/g, y una absorción de DBP, medida de acuerdo con la norma ASTM D 2414-90, de 50 a 300 ml/100 g. Esto se describe en la Solicitud WO 99/33908, la proporción de negro de carbón están en general entre 17 y 30% en peso y preferiblemente de aproximadamente 23 - 26%.

Las otras capas de la estructura de múltiples capas de la invención están fabricadas de PA-6, EVOH o mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6.

PA-6 puede incluir elastómeros como EPR o EPDM, o polietileno de muy baja densidad, estos productos posiblemente sean injertados con un monómero funcional con el fin de hacerlos compatibles con PA-6.

En una realización preferida las mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6 comprenden, siendo el total 100%:

- 50% a 90 (ventajosamente 60 a 80%) de PA-6;
- 1 a 30% (ventajosamente 10 a 25%) de HDPE; y
- 35 5 a 30% (ventajosamente 10 a 20%) de por lo menos un polímero P1 seleccionado de modificadores de impacto y polietilenos;

por lo menos uno de HDPE y P1 están total o parcialmente funcionalizados.

Ventajosamente, el modificador de impacto se selecciona de elastómeros y polietilenos de muy baja densidad.

Con respecto al modificador de impacto y en primer lugar a los elastómeros, puede hacerse mención de polímeros de bloque de SBS, SIS y SEBS, y de elastómeros de etileno-propileno (EPR) o etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM). Con respecto a los polietilenos de muy baja densidad, estos son, por ejemplo, metalocenos con una densidad de, por ejemplo, entre 0,860 y 0,900.

Ventajosamente, se utiliza un elastómero de etileno-propileno (EPR) o etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM). La funcionalización puede ser proporcionada por injerto o copolimerización con un ácido carboxílico insaturado. No estaría fuera del alcance de la invención el uso de un derivado funcional de este ácido. Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son aquellos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, como ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden, por ejemplo, anhídridos, derivados de éster, derivados de amida, derivados de imida y sales de metales (como sales de metales alcalinos) de los ácidos carboxílicos insaturados.

Los ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son monómeros para injerto particularmente preferidos. Es ventajoso el uso de anhídrido maleico.

5 La proporción de HDPE funcionalizado y/o P1 funcionalizado con respecto a la combinación de HDPE funcionalizado o no funcionalizado o P1 funcionalizado o no funcionalizado puede estar entre 0 y 70%, ventajosamente entre 5 y 60% y preferiblemente entre 20 y 60% en peso.

Las mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6 pueden ser preparadas por mezclado por fusión de los diversos componentes en máquinas de uso común en la industria de polímeros termoplásticos.

10 De acuerdo con una primera forma de estas mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6, HDPE no está injertado y P1 es una mezcla de elastómero injertado/sin injertar.

De acuerdo con otra forma de estas mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6, HDPE no está injertado y P1 es un polietileno injertado opcionalmente mezclado con un elastómero.

15 En las mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6, no estaría fuera del alcance de la invención reemplazar PA-6 total o parcialmente con PA-6,10/Z de la invención. Esto también es válido en el caso de las estructuras presentadas a continuación.

A modo de ejemplo, puede hacerse mención de estructuras siguientes en las que la capa interna está en contacto con nafta o diesel:

La estructura (h) que comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

20 una capa de la composición, detallada anteriormente en la presente memoria para la capa externa y denominada "C" (ventajosamente PA-6,y), una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de EVOH, una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

la estructura (h1) que comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

25 una capa de la composición "C" (ventajosamente PA-6,y), una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de EVOH, una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6 y que contiene un conductor;

La estructura (i) que comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

30 una capa de la composición "C" (ventajosamente PA-6,y), una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de EVOH, una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6 y que contiene un conductor;

La estructura (l), que comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

35 una capa de la composición "C" (ventajosamente PA-6,y), una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de EVOH, una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6, una capa de la composición "C" (ventajosamente PA-6,y) que opcionalmente contiene un conductor.

Ejemplos

Ejemplo 1: Múltiples capas para una línea de nafta.

40 Las estructuras tubulares siguientes con un diámetro interno de 6 mm y un espesor de pared de 1 mm fueron producidas usando los siguientes productos:

PA-6.10 representa una PA-6,10 que comprende 10% de una fase de LT reticulada, 15% de una PA-11 catalizada que contiene 600 ppm de ácido fosfórico, 5% de BBSA y 0,6% de Polyad PB201 (siendo el total 100%). La fase de LT reticulada resulta de la mezcla:

Lotader® 4700 5% + Lotader® AX8900 2,5% + Lucalen® A 3110M 2,5%.

45 Lotader® 4700 es un copolímero de etileno/acrilato de etilo/anhídrido maleico que contiene 30% de acrilato en peso y 1,5% de MAH, y que tiene un MFI de 7 g/10 min a 190°C/2,16 kg. Lotader® AX8900 es un copolímero de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo que contiene 25% de acrilato y 8% de GMA en peso y que tiene un IMF de 6 g/10 min a 190°C/2,16 kg. Lucalen® A 3110M representa un copolímero de etileno/acrilato de butilo/ácido acrílico que tiene una composición de 88/8/4 en peso (comercializado por BASF).

ES 2 369 702 T3

Conductor PA-6,10 representa la PA-6,10 anterior a la que se añade una cantidad de negro de carbón de modo que el contenido de negro de carbón es de 22% en peso con respecto al peso de la PA-6,10 conductora. Su resistividad superficial es de entre 10^2 y 10^6 ohmios/cm² medida utilizando la norma SAEJ2260.

5 EVOH32 representa un copolímero de EVOH que contiene 32 mol% de etileno, comercializado bajo el nombre Soarnol® DC3203F por Nippon Goshei.

EVOH44 representa un copolímero de EVOH que contiene 44 mol% de etileno, comercializado bajo el nombre Soarnol® AT4403 por Nippon Goshei®.

Orgalloy® representa una mezcla de 70% de PA-6/15% de HDPE/15% de EPR injertado, que también contiene antioxidantes.

10 Orgalloy® Conductor representa el Orgalloy® anterior al que se añade una cantidad de negro de carbón de modo que el contenido de negro de carbón es de 22% en peso con respecto al peso de Orgalloy® conductor. Su resistividad superficial es de entre 10^2 y 10^6 ohmios/cm² medida de acuerdo con la norma SAEJ2260.

El negro de carbón fue suministrado por 3M bajo el nombre "Ensaco 250 Granular", la absorción de DBP es de 190 ml/g, y la superficie BET de aproximadamente 65 m²/g.

15 Estructura 1: capa externa de PA-6,10 (500 µm)/Orgalloy® (500 µm);

Estructura 2: capa externa de PA-6,10 (500 µm)/Orgalloy® (400 µm)/Orgalloy® conductor (100 µm);

Estructura 3: capa externa de PA-6,10 (375 µm)/Orgalloy® (100 µm)/EVOH32 (100 µm)/Orgalloy® (425 µm);

Estructura 4: PA-6,10 (375 µm)/Orgalloy® (100 µm)/EVOH32 (100 µm)/Orgalloy® (325 µm)/Orgalloy® conductor (100 µm);

20 Estructura 5: PA-6,10 (350 µm)/Orgalloy® (100 µm)/EVOH32 (100 µm)/Orgalloy® (100 µm)/ PA-6,10 conductora (350 µm); y

Estructura 6: PA-6,10 (350 µm)/EVOH44 (300 µm)/PA-6,10 conductor (350 µm).

PA-6,10 es resistente al cloruro de zinc, este tipo de línea puede, por lo tanto, ser utilizada bajo el chasis de vehículos a motor.

25 Las estructuras 3 a 6 tienen una permeabilidad notablemente menor a nafta que contiene etanol que la poliamida nylon-6,10 sola.

Las estructuras 1 y 2 que están fuera de la presente invención tiene permeabilidad reducida y excelente resistencia a la temperatura, el punto de fusión de PA-6,10 y de Orgalloy® es de 220 °C.

30 Las estructuras 2, 5 y la estructura comparativa 6 tienen una capa interna conductora, lo que hace posible eliminar cualquier electricidad estática generada por fricción de la nafta sobre el polímero.

35 La ventaja de estas estructuras 3, 4 y 5 de acuerdo con la invención es la ausencia de una unión entre la poliamida nylon-6,10 y el Orgalloy®, y el uso de Orgalloy® como una unión entre PA-6,10 y EVOH. Se han producido también las mismas estructuras, pero con PA-6,12 en lugar de PA-6,10. La fuerza de desprendimiento necesaria para separar PA-6,10 o PA-6,12 del Orgalloy® es superior a 50 N/cm (25 mm/min de desprendimiento a temperatura ambiente).

La estructura comparativa 6 se produjo sin una capa de Orgalloy® entre PA-6,10 y EVOH. Con el fin de tener adhesión suficiente, es necesario en este caso usar un EVOH con un alto contenido de etileno. Las estructuras 3 y 4 pueden producirse en la misma forma con capas internas de Orgalloy® y EVOH 32 reemplazadas por una sola capa de Soarnol AT4403.

40 Ejemplo 2:

45 La tabla siguiente muestra que el módulo de flexión puede reducirse de manera muy significativa con este tipo de formulación, mientras que aún se mantienen buenas propiedades termomecánicas y un envejecimiento excelente. En esta tabla, "LT" y "PA-11" tienen el mismo significado que en el Ejemplo 1. PA-6,10 muestra un comportamiento interesante en comparación con PA-6,12 con la misma formulación: módulo más bajo pero mayor resistencia al estallido a alta temperatura. Estos materiales pueden ser utilizados como líneas de nafta o diesel fabricadas de tubos de múltiples capas (Ejemplo 1).

ES 2 369 702 T3

Formulaciones	Norma	PA-6,12 + LT 10% + PA-11 15% + BBSA 5% + Polyad PB201 0,6%	PA-6,10 + LT 10% + PA-11 15% + BBSA 5% + Polyad PB201 0,6%	PA-10,10 + LT 10% + PA-11 15% + BBSA 5% + Polyad PB201 0,6%
Módulo de flexión (MPa)	ISO 178	590	505	390
Módulo de tensión (MPa)	ISO 527	790	755	505
Resistencia al estallido a 23°C (MPa)	DIN 73378	31	31	25
Resistencia al estallido a 140°C (MPa)	DIN 73378	9,5	10,5	7
Resistencia al impacto a -40°C, prueba de Charpy con hendidura (kJ/m ²)	ISO 179	7,5	8	5,5
Semivida/ envejecimiento térmico a 140°C en aire (horas)	Método de Atofina*	>1200	>1200	>1200

* tiempo después del cual la elongación de la pieza de prueba se reduce por un factor de 2 en relación con el valor inicial (pieza de prueba de moldeo por inyección).

REIVINDICACIONES

1. Estructura de múltiples capas en la que la capa interna está en contacto con nafta o diesel y comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

una capa externa que consiste de la composición que comprende, en peso, siendo el total 100%:

- 5 50 a 100% de por lo menos una poliamida A1 de fórmula X.Y/Z o 6.Y2/Z en la cual:
 - X representa los residuos de una diamina alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;
 - Y representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 10 a 14 átomos de carbono;
 - 10 - Y2 representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 15 a 20 átomos de carbono; y
 - Z representa por lo menos una unidad seleccionada de los residuos de una lactama, los restos de un ácido α,ω -aminocarboxílico, la unidad X1,Y1 en la que X1 representa los residuos de una diamina alifática y Y1 representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico, las relaciones de peso $Z/(X + Y + Z)$ y $Z/(6 + Y2 + Z)$ son de entre 0 y 15%.
- 15 0 a 40% de un plastificante;
- 0 a 50% de un modificador de impacto; y
- 0 a 50% de una poliamida A2;

una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

una capa de EVOH;

- 20 una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6.

2. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la capa interna está en contacto con nafta o diesel y comprende, en sucesión de afuera hacia adentro:

la capa externa;

la capa de PA-6 o la capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

- 25 la capa de EVOH;

la capa de PA-6 o la capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

una capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6 y que contiene un conductor.

- 30 3. Una estructura de múltiples capas de acuerdo de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la capa interna está en contacto con nafta o diesel y comprende en sucesión de afuera hacia adentro:

la capa externa;

la capa de PA-6 o la capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

la capa de EVOH;

- 35 la capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6 y que contiene un conductor.

4. Una estructura de múltiples capas de acuerdo de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la capa interna está en contacto con nafta o diesel y comprende en sucesión de afuera hacia adentro:

la capa externa;

la capa de PA-6 o la capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

- 40 la capa de EVOH;

la capa de PA-6 o una capa de una mezcla de PA-6/poliolefina que tiene una matriz de PA-6;

una capa de la composición de la capa externa que opcionalmente contiene un conductor.

5. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que además comprende por lo menos otra capa seleccionada de PA-6, mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6, EVOH, fluoropolímeros, poliésteres, policetonas alifáticas y PPS.
- 5 6. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en la que el plastificante es butilbencenosulfonamida (BBSA).
7. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6 en la que el modificador de impacto se selecciona de poliolefinas reticuladas.
- 10 8. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en la que la poliamida A2 contiene un catalizador de policondensación.
9. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en la que el plastificante está (en peso) entre 4 y 10%, el modificador de impacto entre 5 y 15% y la poliamida A2 entre 10 y 20%.
- 15 10. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con la Reivindicación 9, en la que el plastificante está (en peso) entre 4 y 8%, el modificador de impacto entre 8 y 12% y la poliamida A2 entre 12 y 17%.
11. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, en la que las mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6 comprenden, siendo el total 100%:
- 50 a 90% de PA-6;
- 1 a 30% de HDPE; y
- 20 5 a 30% de por lo menos un polímero P1 seleccionado de modificadores de impacto y polietilenos;
- por lo menos uno de HDPE y P1 está total o parcialmente funcionalizado.
12. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con la Reivindicación 11, en la que las mezclas de PA-6/poliolefina que tienen una matriz de PA-6 comprenden, siendo el total 100%:
- 60 a 80% de PA-6;
- 25 10 a 25% de HDPE; y
- 10 a 20% de por lo menos un polímero P1 seleccionado de modificadores de impacto y polietilenos;
- por lo menos uno de HDPE y P1 está total o parcialmente funcionalizado.
13. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con la Reivindicación 11 o 12, en la que el polímero P1 consiste en un modificador de impacto seleccionado de elastómeros y polietilenos de muy baja densidad.
- 30 14. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, en la que la poliamida A1 es PA 10,10 o PA-6, y en la que 6 representa los residuos de hexametildiamina e y representa los residuos de un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 10 a 18 átomos de carbono;
15. Una estructura de múltiples capas de acuerdo con la Reivindicación 14, en la que la poliamida A1 es PA-6,10.
- 35 16. El uso de la estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, 14 y 15 para la fabricación de dispositivos para almacenar o transferir nafta y diesel.
17. Un dispositivo para el almacenamiento o la transferencia de nafta y diesel que comprende una estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 y 11 a 13.
- 40 18. Un dispositivo de acuerdo con la Reivindicación 17 que consiste en un tanque, una manguera, una tubería o un contenedor.