

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 920**

51 Int. Cl.:

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**F16L 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07858735 .9**

96 Fecha de presentación: **26.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094481**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Utilización de una estructura multicapa para la fabricación de conductos para gases, particularmente metano**

30 Prioridad:  
**30.11.2006 FR 0655218**  
**14.12.2006 US 874934 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.03.2012**

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

72 Inventor/es:  
**BRULE, Benoît y**  
**BENET, Sylvain**

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

**ES 2 376 920 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**

Utilización de una estructura multicapa para la fabricación de conductos para gases, particularmente metano.

La presente invención se refiere a una utilización de una estructura multicapa particular para la fabricación de conductos para gases y, más particularmente, conductos para metano.

5 Actualmente, los conductos para gases, principalmente metano, se fabrican de caucho. Estos conductos que también se denominan mangueras, presentan sin embargo cierto número de inconvenientes entre los cuales se pueden citar principalmente su coste y peso.

10 Se busca pues una alternativa a estos conductos de caucho, que sea no solamente interesante desde el punto de vista económico, sino que, por supuesto, responda a las exigencias asociadas a la utilización de dichas mangueras para el transporte de gases. En particular, el criterio primordial es la propiedad barrera de la manguera al gas transportado, así como los criterios clásicamente impuestos por los pliegos de condiciones de los utilizadores, tales como resistencia al choque en frío, resistencia térmica, resistencia al empalme y resistencia a las sales (ZnCl<sub>2</sub>).

15 Es en este contexto de búsqueda de una solución alternativa satisfactoria donde la firma solicitante ha observado que estructuras multicapas termoplásticas podían ser utilizadas ventajosamente para la fabricación de conductos para gases en lugar de las actuales estructuras elastómeras.

El documento US 2002/036405 a nombre de la firma solicitante propone una estructura multicapa termoplástica para el transporte de gases. Esta estructura comprende al menos una capa constituida esencialmente por polietileno (que se entiende como homopolímero o copolímero de etileno) y una capa exterior de poliamida.

20 Si bien dicha estructura se revela satisfactoria desde el punto de vista de ciertas propiedades mecánicas (resistencia a los choques, resistencia a la presión de estallido, enrollabilidad), presenta una débil resistencia al empalme y, además, una resistencia térmica que puede ser insuficiente en ciertas aplicaciones debido a la presencia de al menos una capa constituida esencialmente por polietileno.

25 La invención se refiere pues a la utilización de una estructura multicapa para la fabricación de conductos para gases, principalmente gas natural, paliando esta estructura los inconvenientes de las estructuras elastómeras y de las estructuras termoplásticas descritas en el documento US 2002/036405, y que presentan, entre otras y simultáneamente, buenas propiedades de barrera al gas transportado y resistencia térmica.

La invención se refiere en particular a la utilización de una estructura multicapa para la fabricación de conductos para metano.

30 Según la invención, esta utilización emplea una estructura multicapa que comprende, desde el exterior hacia el interior, las capas sucesivas siguientes, estando estas capas adheridas en su zona de contacto respectiva:

- una capa 1 que comprende al menos una poliamida, eligiéndose la poliamida entre PA 11, PA 12 y una poliamida alifática que resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y un diácido alifático que tiene de 9 a 18 átomos de carbono,
- opcionalmente, una capa 2 de agente de unión, y
- 35 - una capa 3 elegida entre una capa de EVOH, una capa formada por una mezcla de poliamida y una poliolefina con matriz de poliamida y una capa de PA 6, PA 6-6, MXD.6 o MXD.10, estando destinada la capa 3 a estar en contacto con el gas transportado.

Las estructuras empleadas en el marco de la utilización según la presente invención tiene altas propiedades de barrera a los gases, tales como el metano.

40 En el caso particular del metano, se considera que el conducto tiene buenas propiedades de barrera cuando la permeabilidad, medida a 23°C, es inferior a 5 cm<sup>3</sup>.mm/m<sup>2</sup>.24h.atm.

45 Tales estructuras tienen además altas propiedades de barrera no pudiendo hacer intervenir más que un número restringido de capas. Así, son completamente factibles estructuras constituidas por 2 capas o 3 capas, en el caso en que se revele necesaria la presencia de una capa de agente de unión para asegurar la adherencia de las capas 1 y 3.

Además, tales estructuras presentan igualmente la ventaja de poder ser co-extruidas sobre útiles utilizados corrientemente en el campo de los materiales termoplásticos.

50 En particular, en el caso de una utilización de estas estructuras multicapas en el campo del automóvil, los fabricantes de equipos usaran además, para la fabricación de conductos para gases, los mismos útiles que los utilizados corrientemente para la fabricación de estructuras multicapas destinadas, por ejemplo, a la alimentación del combustible.

Además, teniendo en cuenta el carácter multicapa de estas estructuras, se pueden adaptar fácilmente las prestaciones de los conductos en función de las aplicaciones particulares buscadas y del medio ambiente en el cual están integrados los conductos para gases.

5 Las estructuras multicapas utilizadas no comportan ninguna capa constituida por polietileno, tal como la descrita en el documento US 2002/036405.

La descripción que sigue detalla las composiciones de las diferentes capas que constituyen las estructuras multicapas que responden a la utilización que es el objeto de la presente invención.

10 Según un primer aspecto de la invención, la estructura multicapa utilizada para la fabricación de conductos para gases está formada por dos o tres capas sucesivas, la capa 1, la capa 2 que es opcional y la capa 3, estando destinada la capa 3 a estar en contacto con el gas transportado por el conducto.

#### Capa 1

La capa 1 comprende al menos una poliamida, eligiéndose dicha poliamida entre PA 11, PA 12 y una poliamida alifática que resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 18 átomos de carbono.

15 Como ejemplos de poliamidas alifáticas, se hace referencia a los productos citados en el documento US 2005/0031818 A1, principalmente en sus párrafos [0042] a [0047].

En particular, se puede utilizar, en la composición de la capa 1, PA 6-12, PA 9-12, PA 10-10 o incluso PA 10-12.

20 PA 11, PA 12 o la poliamida alifática de la capa 1 puede comprender además al menos un aditivo elegido de plastificantes, agentes modificantes de la resistencia al choque, colorantes, pigmentos, agentes azulantes, anti-oxidantes, estabilizantes UV y poliolefinas, pudiendo estas últimas estar funcionalizadas o no.

Un plastificante usual es la n-butil-benceno-sulfonamida (BBSA). Pero igualmente se podrían utilizar otros plastificantes, tales como los citados en el párrafo [0052] del documento US 2005/0031818 A1.

#### Capa 2

25 La capa 2 es una capa de agente de unión que permite la adherencia de diferentes capas entre sí para evitar cualquier fenómeno de desestratificación.

En la estructura multicapa empleada en el marco de la utilización según la invención, la capa 2 debe adherirse perfectamente a las capas 1 y 3.

30 Como se ha descrito ampliamente en la técnica anterior, principalmente en los párrafos [0068] a [0093] del documento US 2005/0031818 A1, el agente de unión es clásicamente una poliolefina funcionalizada, estando asegurada la funcionalización de la poliolefina por un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico, injertado o copolimerizado. Esta poliolefina funcionalizada puede ser mezclada con una poliolefina no funcionalizada.

El agente de unión puede ser igualmente una copoliamida o una mezcla de copoliamidas.

35 Las composiciones a base de copoliamida que convienen para la estructura multicapa según la presente invención están igualmente descritas en el documento US 2005/0031818 A1 (párrafos [0094] a [0111]) así como en el documento US 7.063.873 (col. 5, l. 3 a col. 6, l. 50).

El agente de unión puede comprender además al menos un aditivo elegido entre plastificantes, agentes modificantes de la resistencia al choque, colorantes, pigmentos, agentes azulantes, anti-oxidantes, estabilizantes UV y poliolefinas, pudiendo estas últimas estar funcionalizadas o no.

40 Por ejemplo, el agente de unión puede comprender un agente modificante de la resistencia al choque elegido entre elastómeros y polietilenos de muy baja densidad, estando este agente modificante de la resistencia al choque total o parcialmente funcionalizado. Se hace referencia al documento WO 2006/066944 A1 que describe de modo detallado los agentes modificantes de la resistencia al choque que convienen en el marco de la presente invención.

45 Esta capa 2 es, sin embargo, opcional. En efecto, teniendo en cuenta la limitación de costes, no se intercalará esta capa 2 entre las capas 1 y 3, en el caso particular en el que las composiciones de las capas 1 y 3 se adhieran muy bien entre sí.

#### Capa 3

Se pueden considerar diferentes composiciones para la capa 3, permitiendo todas estas composiciones la utilización de la estructura multicapa para la fabricación de conductos para gases.

La capa 3 se elige entre una capa de EVOH, una capa formada de una mezcla de poliamida y de una poliolefina con

una matriz de poliamida y una capa de PA 6, PA 6-6, MXD.6 o MXD.10.

5 La capa 3 puede ser una capa de EVOH, siendo EVOH un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado. Por capa de EVOH, se entiende tanto una capa constituida por EVOH, como una capa formada por una mezcla que comprende al menos 40% en peso de EVOH, eligiéndose entonces los otros constituyentes de la mezcla entre poliolefinas, poliamidas y eventualmente polímeros funcionales.

Composiciones a base de EVOH que convienen para las estructuras multicapas utilizadas en el marco de la presente invención han sido descritas principalmente en el documento US 7.063.873 (col. 7, l. 18 a col. 8, l. 11).

La capa 3 puede igualmente estar formada por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) en una matriz de poliamida. Se entiende por poliamida (A), los productos de condensación:

- 10
- de uno o varios aminoácidos,
  - de una o varias lactamas o
  - de una o varias sales o mezclas de diaminas y diácidos.

También se pueden utilizar ventajosamente copoliamidas, tales como las que resultan de la condensación de:

- 15
- al menos dos ácidos alfa,omega-aminocarboxílicos,
  - dos lactamas,
  - una lactama y un ácido alfa,omega-aminocarboxílico,
  - al menos un ácido alfa,omega-aminocarboxílico, al menos una diamina y al menos un diácido, o incluso
  - al menos una lactama, al menos una diamina y al menos un diácido.

20 Se hace referencia al documento US 2005/0031818 A1, en particular a los párrafos [0112] a [0123] que describen de modo detallado ejemplos de aminoácidos, lactamas, diaminas, diácidos o ácidos alfa,omega-aminocarboxílicos.

De manera ventajosa pero no limitativa, la poliamida puede elegirse entre PA 6 y PA 6-6; la copoliamida puede elegirse entre PA 6/12, PA 6/6-6, PA 6/12/6-6, PA 6/6-9/11/12, PA 6/6-6/11/12 y PA 6-9/12.

Igualmente se pueden utilizar mezclas de poliamidas y/o copoliamidas.

25 Se entiende por poliolefina (B), una poliolefina funcionalizada (B1), una poliolefina no funcionalizada (B2) o una mezcla de al menos una poliolefina funcionalizada (B1) y/o al menos una poliolefina no funcionalizada (B2). Una poliolefina no funcionalizada (B2) es clásicamente un homopolímero o un copolímero de alfa-olefinas o de diolefinas.

Un poliolefina funcionalizada (B1) es de manera general un homopolímero o un copolímero de alfa-olefinas que tiene restos reactivos (los funcionalizados), siendo estos restos reactivos funciones ácidos, anhídridos o epoxis.

30 Las poliolefinas funcionalizadas (B1) y las poliolefinas no funcionalizadas (B2) que convienen para una composición de la capa 3 que comprenden una poliamida (A) y una poliolefina (B) en una matriz de poliamida están descritas muy ampliamente en el documento US 2005/0031818 A1, en particular en los párrafos [0124] a [0205].

Como ejemplos de poliolefinas funcionalizadas, se pueden citar los terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de anhídrido maleico o de metacrilato de glicidilo, como los Lotader®, o las poliolefinas injertadas por anhídrido maleico, como los Orevac®, estando estos productos comercializados por la firma solicitante.

35 La capa 3 puede ser igualmente PA 6 o PA 6-6.

La capa 3 puede ser también MXD.6 o MXD.10.

Tales poliamidas semi-aromáticas han sido descritas principalmente en los documentos GB 1490453, US 2.766.221 y más recientemente en el documento WO 2006/108721 A1.

40 Según un segundo aspecto de la invención, la estructura multicapa utilizada para la fabricación de conductos para gases está formada por tres o cuatro capas sucesivas, la capa 1, la capa 2 opcional, la capa 3 y la capa 5, estando la capa 5 en contacto con el gas transportado por el conducto.

Capas 1 a 3

La composición de cada una de las capas 1 a 3 es idéntica a la descrita anteriormente para el primer aspecto de la invención.

Capa 5

La capa 5 es una capa a base de poliamida.

La capa 5 puede comprender principalmente al menos una poliamida, eligiéndose la poliamida entre PA 11, PA 12 y una poliamida alifática resultante de la condensación de una amina alifática que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 18 átomos de carbono.

- 5 La capa 5 puede comprender además una poliolefina funcionalizada y/o una poliolefina no funcionalizada. Se remite a la descripción hecha anteriormente de las poliolefinas funcionalizadas (B1) y no funcionalizadas (B2).

La capa 5 puede comprender igualmente uno o varios aditivos, en particular los ya mencionados antes para la capa 1.

- 10 De preferencia, en una misma estructura multicapa, la composición a base de poliamida de la capa 5 es idéntica a la descrita anteriormente para la composición de la capa 1.

Según un tercer aspecto de la invención, la estructura multicapa utilizada para la fabricación de los conductos para gases está formada por tres, cuatro o cinco capas sucesivas, la capa 1, la capa 2 opcional, la capa 3, la capa 4 opcional y la capa 5, estando la capa 5 en contacto con el gas transportado por el conducto.

Capas 1 a 3 y 5

- 15 La composición de cada una de las capas 1 a 3 es idéntica a la descrita anteriormente para el primer aspecto de la invención.

Para la composición de la capa 5, se hace referencia a lo que ya se ha descrito para el segundo aspecto de la invención con relación a la capa 5.

Capa 4

- 20 Como la capa 2 anteriormente descrita, la capa 4 es opcional.

Esta capa 4 es una capa de agente de unión intercalada entre las capas 3 y 5 para permitir u optimizar la adherencia de estas capas 3 y 5 entre ellas, y evitar de este modo cualquier fenómeno de desestratificación.

Se hace referencia a este respecto a lo que ha sido descrito precedentemente para la capa 2 para conocer las composiciones susceptibles de ser empleadas para la capa 4 de agente de unión.

- 25 En una versión ventajosa, en una misma estructura multicapa, la composición a base de poliamida de la capa 5 es idéntica a la descrita anteriormente para la composición de la capa 1.

En una versión particularmente ventajosa de la invención, las composiciones de las capas 2 y 4, por una parte, y de las capas 1 y 5, por otra parte, de una misma estructura multicapa son idénticas.

- 30 La estructura multicapa empleada en el marco de la presente invención, que comprende dos, tres, cuatro o cinco capas, puede comprender además una capa 1' de protección, dispuesta sobre la capa 1.

Esta capa 1' de protección puede ser una capa de protección contra el calor, una capa ignífuga, una capa resistente a la abrasión, una capa resistente a la oxidación o incluso una capa que tenga simultáneamente varias de estas propiedades.

- 35 La estructura multicapa descrita anteriormente es ventajosamente conformada de manera que se presente en forma de un cuerpo hueco, de preferencia en forma de un tubo o de una tubería.

En particular, los tubos se fabrican por la técnica de co-extrusión, por lo que se necesita disponer de una perfecta adherencia entre las diferentes capas co-extruidas que forman la estructura.

Cuando la estructura multicapa es un tubo, se puede conformar dicho tubo de modo que se obtenga un tubo liso o, por el contrario, un tubo anillado.

- 40 La presente invención será ilustrada por diferentes ejemplos para los cuales la permeabilidad al metano se midió a 23°C.

Los productos empleados son los siguientes:

- PA11: PA11 de referencia Besn TL.
- PA11p: PA11 de reference Besno P40 TL al que se ha añadido un plastificante (BBSA).

## ES 2 376 920 T3

- Agente de unión: Platamid®1 (50%) y Platamid®2 (50%), siendo el Platamid®1 una copoliámid 6/12 (40/60) y siendo Platamid®2 una copoliámid 6/12 (70/30), de referencia HX 2560T
- Orgalloy: mezcla de PA 6 mayoritaria, polietileno de alta densidad y de un agente compatibilizante que contiene una funcionalidad anhídrido de referencia 18501 N, llevando esta mezcla la referencia LE60THM.

5 El conjunto de los productos enumerados anteriormente es comercializado por la sociedad ARKEMA FRANCE.

Las estructuras multicapas siguientes fueron co-extruidas en forma de tubos 6\*8 (mm), estando indicados entre paréntesis los espesores en  $\mu\text{m}$  de de cada una de las capas:

PA11 (1000)

PA11p (1000)

10 PA11 / agente de unión / Orgalloy (450/100/450)

PA11p / agente de unión / Orgalloy (450/100/450)

PA11 / agente de unión / Orgalloy / agente de unión / PA11 (400/50/100/50/400)

PA11p / agente de unión / Orgalloy / agente de unión / PA11p (400/50/100/50/400)

PA11 / agente de unión / EVOH / agente de unión / PA11 (400/50/100/50/400)

15 PA11p / agente de unión / EVOH / agente de unión / PA11p (400/50/100/50/400)

Se midió la permeabilidad al metano de cada una de estas estructuras y se obtuvieron los resultados siguientes:

	Permeabilidad al metano ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ ), a 23°C
PA11	5
PA11p	13
PA11 / agente de unión / Orgalloy	1
PA11p / agente de unión / Orgalloy	1
PA11 / agente de unión / Orgalloy / agente de unión / PA11	4
PA11p / agente de unión / Orgalloy / agente de unión / PA11p	4
PA11 / agente de unión / EVOH / agente de unión / PA11	<0,2
PA11p / agente de unión / EVOH / agente de unión / PA11p	<0,2

Se observa pues que las estructuras empleadas en el marco de la utilización conforme a la presente invención dan excelentes resultados en términos de propiedades barreras al metano, siendo la permeabilidad medida muy inferior a  $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ .

20

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de una estructura multicapa que comprende, desde el exterior hacia el interior, las capas sucesivas siguientes:
  - 5 - una capa 1 que comprende al menos una poliamida, eligiéndose la poliamida entre PA 11, PA 12 y una poliamida alifática que resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y un diácido alifático que tiene de 9 a 18 átomos de carbono,
  - opcionalmente, una capa 2 de agente de unión, y
  - una capa 3 elegida entre una capa de EVOH, una capa formada por una mezcla de poliamida y una poliolefina en una matriz de poliamida y una capa de PA 6, PA 6-6, MXD.6 o MXD.10,
- 10 no comprendiendo dicha estructura multicapa además ninguna capa constituida por polietileno, para la fabricación de conductos para gases, en particular conductos para metano, estando destinada la capa 3 a estar en contacto con el gas transportado.
2. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque la poliamida alifática de la capa 1 es PA 6-12, PA 9-12, PA 10-10 o PA 10-12.
- 15 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la capa 1 comprende además al menos un aditivo elegido entre plastificantes, agentes modificadores de la resistencia al choque, poliolefinas funcionalizadas o no funcionalizadas, colorantes, pigmentos, agentes azulantes, anti-oxidantes y estabilizantes UV.
- 20 4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 á 3, caracterizada porque el agente de unión de la capa 2 se elige entre una copoliamida, una mezcla de copoliamidas y una poliolefina funcionalizada, estando asegurada la funcionalización de la poliolefina por un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico, injertado o copolimerizado, estando esta poliolefina funcionalizada mezclada eventualmente con una poliolefina no funcionalizada.
- 25 5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque, cuando la capa 3 está formada por una mezcla de poliamida y una poliolefina en una matriz de poliamida, dicha poliamida se elige entre PA 6, PA 6-6, PA 6/12, PA 6/6-6, PA 6/12/6-6, PA 6/6-9/11/12, PA 6/6-6/11/12 y PA 6-9/12.
6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la capa 3 está revestida por la capa o capas sucesivas siguientes:
  - opcionalmente, una capa 4 de agente de unión, y
  - una capa 5 a base de poliamida, estando la capa 5 en contacto con el gas transportado.
- 30 7. Utilización según la reivindicación 6, caracterizada porque la capa 5 comprende al menos una poliamida, eligiéndose dicha poliamida entre PA 11, PA 12 y una poliamida alifática que resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene de 9 a 18 átomos de carbono.
- 35 8. Utilización según la reivindicación 6 o 7, caracterizada porque la capa 5 comprende además una poliolefina funcionalizada y/o un poliolefina no funcionalizada.
9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque las composiciones de las capas 1 y 5 son idénticas.
10. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque las composiciones de las capas 2 y 4 son idénticas.
- 40 11. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la estructura multicapa comprende además un capa 1' de protección, dispuesta sobre la capa la capa 1.
12. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 á 11, caracterizada porque la estructura multicapa es un tubo.
13. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque el tubo es liso.
14. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada porque el tubo es anillado.