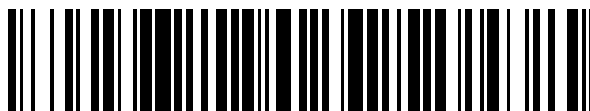


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 304**

51 Int. Cl.:
C09J 177/00 (2006.01) **C08L 77/02** (2006.01)
C09J 177/06 (2006.01) **C08L 77/06** (2006.01)
C09J 177/02 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)
C09K 5/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09153907 .2**
- 96 Fecha de presentación: **27.02.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2098580**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Composición adhesiva y estructura que comprende al menos una capa de dicha composición**

30 Prioridad:
03.03.2008 FR 0851379

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

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

72 Inventor/es:
**Ferreiro, Vincent;
Montanari, THibaut y
Montezin, Fabrice**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 304 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

Composición adhesiva y estructura que comprende al menos una capa de dicha composición

La invención se refiere a una composición adhesiva, llamada también pegamento, a su utilización para la realización de estructuras destinadas al transporte o almacenamiento de líquidos tales como carburantes o biocarburantes.

5 La invención se refiere, de manera más particular, a los tubos existentes en el interior de un motor. Estos tubos pueden estar destinados, por ejemplo, al transporte de carburantes, especialmente desde el depósito hasta el motor, al circuito de refrigeración, al sistema hidráulico, o también destinados al circuito del aire acondicionado o al transporte de la mezcla de urea y agua. Asimismo, estos tubos pueden formar parte de las aplicaciones en el falso bastidor.

10 Por motivos de seguridad y de conservación del medio ambiente, en especial con la introducción de nuevos biocarburantes, los fabricantes de automóviles imponen a los tubos anteriormente mencionados características mecánicas particulares, así como características de muy baja permeabilidad y de buen comportamiento frente a los diferentes componentes de los carburantes, en donde estos varían en función de país (hidrocarburos, aditivos, alcoholes tales como metanol y etanol, alcoholes que, en determinados casos, pueden ser componentes mayoritarios), de buen comportamiento frente a los aceites lubricantes del motor y a los restantes productos químicos que se pueden encontrar en este entorno (ácido de baterías, líquido de frenos, líquidos de refrigeración, sales metálicas tales como cloruro de calcio o de cinc).

15 Las características de las especificaciones actualmente demandadas por los fabricantes de automóviles para que un tubo (o, por ejemplo, para un material para fabricar un tubo) sea considerado satisfactorio son, en su conjunto, las siguientes:

- 20 – adhesión correcta y permanente entre capas, si el tubo es multicapa, muy en especial después de haber estado expuesto a un carburante;
 - correcta integridad de las uniones (tubos + racor) tras la circulación del carburante, es decir, que no provoque fugas;
- 25 – correcta estabilidad dimensional del tubo, cuando se le utiliza con gasolina;
 - correcto comportamiento a los impactos del frío (de -30°C a -40°C aproximadamente), de forma que el tubo no se rompa;
 - correcto comportamiento al calor (aproximadamente 150°C), de modo que el tubo no se deforme;
- 30 – correcto comportamiento al envejecimiento en medio oxidativo caliente (por ejemplo, aire caliente del compartimiento del motor, de 100 a 150°C aproximadamente);
 - correcto comportamiento frente a los carburantes y sus productos de degradación y, especialmente, con fuertes contenidos en peróxido;
- 35 – muy baja permeabilidad a los carburantes y, más en particular, buenas propiedades de barrera a los biocarburantes, tanto para los componentes polares (tales como etanol) como para sus componentes apolares (hidrocarburos);
 - buena flexibilidad del tubo para facilitar el montaje, especialmente de los tubos de alimentación de carburante;
 - buena resistencia al ZnCl₂ (por ejemplo, en invierno, cuando las carreteras contienen sal y el exterior de los tubos está expuesto al entorno).
- 40 – Adicionalmente, los tubos (materiales) investigados deben evitar los inconvenientes siguientes:
 - si el tubo es multicapa, la deslaminación de las capas, en especial internas, sobre todo en el punto de inserción en el racor (lo que podría dar lugar a fugas);
 - un hinchamiento excesivo del tubo tras su envejecimiento en los sistemas de gasolina/gasóleo (incluidos los biodiésels o biogasolinas), que pueden dar lugar a fugas o problemas de ensamblaje bajo el vehículo;

45 En el momento actual, existen dos tipos de tubos: tubos monocapa y tubos multicapa, es decir, formados por una o múltiples capas de polímero.

De manera clásica, los tubos utilizados se fabrican por mono-extrusión, si se trata de un tubo monocapa, o por co-extrusión de diferentes capas, si se trata de un tubo multicapa, según las técnicas habituales de transformación de termoplásticos.

Para garantizar una buena estabilidad dimensional de un tubo multicapa, es fundamental alcanzar una excelente adhesión entre las diferentes capas de polímeros que forman el tubo. De forma muy clásica, se interpone una capa adhesiva entre dos capas de polímero que, por su composición, no se adhieren o lo hacen de manera insuficiente entre sí, para cumplimentar las especificaciones anteriormente mencionadas.

- 5 De forma más general, el problema que se debe resolver es asociar materiales de poliamidas fuertemente carbonadas, es decir, en las que el número medio de átomos de carbono (C) con respecto al átomo de nitrógeno (N) es igual o mayor que 9, que son materiales muy flexibles y muy resistentes (en especial a la acción del frío, envejecimiento en aire caliente, resistencia al cloruro de cinc), que por lo general constituirán la parte exterior del tubo, asociadas a materiales de barrera, es decir, materiales poco permeables a los líquidos, que formarán la cara interior del tubo y, en ocasiones, que estarán en contacto directo con los líquidos tales como la gasolina u otros líquidos citados anteriormente.

- 10 Los materiales de barrera pueden ser poliamidas débilmente carbonadas, es decir, el número medio de átomos de carbono (C) con respecto al átomo de nitrógeno (N) es menor que 9, preferentemente semicristalinas y con un alto punto de fusión, pero también materiales de barrera no poliamídicos tales como el copolímero de etileno y alcohol vinílico (denominado EVOH en lo sucesivo), o incluso materiales fluorados funcionalizados tales como el polifluoruro de vinilideno (PVDF) funcionalizado, el copolímero de etileno, de tetrafluoroetileno y de hexafluoropropileno (EFEP) funcionalizado, el polisulfato de fenileno (PPS) funcionalizado, el polinaftaleno de butileno (PBN) funcionalizado.

Según la presente solicitud, el término "poliamida", designado también PA, comprende:

- homopolímeros,
- 20 – copolímeros, o copoliamidas, a base de diferentes restos amida tal como, por ejemplo, la copoliamida 6/12, en donde los restos amida derivan de lactama-6 o lactama-12,
- aleaciones de poliamidas, en las que la poliamida es el componente mayoritario.

- 25 Existe igualmente una categoría de copoliamidas en sentido amplio que, aunque no es preferida, forma parte del ámbito de la invención. Se trata de las copoliamidas que comprenden no solamente restos amida (que serán mayoritarios, de ahí que se consideren copoliamidas en sentido amplio), así como también restos de naturaleza no amidica, por ejemplo, restos de éteres. Los ejemplos más conocidos son los PEBA, o poliéter-bloque-amida y sus variantes copoliamida-éster-éter, copoliamida-éter, copoliamida éster. Entre estos últimos, cabe citar el PEBA-12, en el que los restos poliamida son los mismos que los de PA12, y el PEBA-6.12, en donde los restos poliamida son los mismos que los de PA6.12.

- 30 De la misma forma, se distinguen las homopoliamidas, copoliamidas y sus aleaciones por el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, sabiendo que existen tantos átomos de nitrógeno como de grupos amida (-CO-NH-).

- 35 Una poliamida fuertemente carbonada es una poliamida con un alto índice de átomos de carbono (C) con respecto al átomo de nitrógeno (N). Son poliamidas con aproximadamente al menos 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno tales como, por ejemplo, poliamida-9, poliamida-12, poliamida-11, poliamida-10.10 (PA10.10), copoliamida 12/10.T, copoliamida 11/10.T, poliamida-12.T, poliamida-6.12 (PA6.12). T significa ácido tereftálico.

La nomenclatura usada para definir las poliamidas está descrita en la norma ISO 1874-1:1992 "Plásticos – materiales de poliamida (PA) para moldeo y extrusión – Parte 1: Designación", especialmente en la página 3 (tablas 1 y 2), y es bien conocida por el experto en la técnica.

- 40 Una poliamida débilmente carbonada es una poliamida con un bajo índice de átomos de carbono (C) con respecto al átomo de nitrógeno (N). Son poliamidas con aproximadamente menos de 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno tales como, por ejemplo, poliamida-6, poliamida-6.6, poliamida-4.6, copoliamida-6.T/6.6, copoliamida-6.I/6.6, copoliamida-6.T/6.I/6.6, poliamida-9.T. I significa diácido isoftálico.

- 45 En el caso de una homopoliamida de tipo PA-X.Y, en donde X designa un resto obtenido a partir de una diamina, e Y es un resto obtenido a partir de un diácido, y el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno es la media del número de átomos de carbono presentes en el resto obtenido de la diamina X y en el resto obtenido del diácido Y. De esta forma, la PA6.12 es una PA con 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno o, dicho de otra manera, una PA en C9. La PA6.13 es en C9.5. La PA-12.T es en C10, y T, es decir, el ácido tereftálico, está en C8.

- 50 En el caso de las copoliamidas, el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno se calcula según el mismo principio. El cálculo se lleva a cabo por el prorrateo molar de los diferentes restos amida. De este modo, la coPA-6.T/6.6 60/40% en moles es en C6,6 : $60\% \times (6+8)/2 + 40\% \times (6+6)/2 = 6,6$. En el caso de una copoliamida que tiene restos de tipo no amida, el cálculo se lleva a cabo únicamente sobre la porción de los restos de amida. De esta forma, por ejemplo, el PEBA-12, que es un copolímero en bloque de restos amida 12 y de restos éter, el número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno será de 12, como para la PA12; para PEBA-6.12, será de 9, como para PA6.12.

55

De esta forma, las poliamidas fuertemente carbonadas tales como la poliamida PA12 u 11, se adhieren con dificultad a un polímero EVOH, sobre una poliamida débilmente carbonada tal como la poliamida PA6, o incluso sobre una aleación de poliamida PA6 y una poliolefina (tal como, por ejemplo, un material Orgalloy®, comercializado por la compañía Arkema).

5 En cualquier caso, se observa que las estructuras de tubos propuestas en la actualidad no son satisfactorias para una utilización dedicada a los biocarburantes, en los cuales los requisitos de las especificaciones establecidas por los fabricantes de automóviles, mencionadas anteriormente, no se pueden satisfacer de forma simultánea en su totalidad.

10 Los biocarburantes no son derivados exclusivos del petróleo, sino que comprenden una proporción de productos polares tales como alcoholes de origen vegetal como el etanol o el metanol, de al menos 3%. Este volumen puede aumentar hasta 85% o 95%.

Adicionalmente, la temperatura de circulación del carburante tiende a aumentar debido a los nuevos motores (más confinados y que funcionan a temperatura mayor).

15 Los adhesivos a base de copoliamidas son conocidos. El documento EP 1.162.061 (EMS-CHEMIE AG) describe como adhesivo o pegamento los materiales a base de una o múltiples copoliamidas, en donde estas copoliamidas están formadas por restos débilmente carbonados y restos fuertemente carbonados. Por ejemplo, la copoliamida 6/12, con proporciones bastante similares de restos 6 y de restos 12, se utiliza para adherir PA 12 sobre PA6, PA12 sobre EVOH, PA11 sobre PA6 o, también de PA11 sobre EVOH.

20 Sin embargo, se ha comprobado que una composición adhesiva de este tipo, a base de copoliamida(s), registrará un importante descenso de la adhesión en etanol caliente o en contacto prolongado con mezclas polar/apolar tal como la biogasolina (etanol/gasolina a base de hidrocarburos apolares) caliente.

25 Todos los adhesivos, bastante poco cristalinos, presentan el inconveniente de tener que disolverse y, por lo tanto, perder su integridad y su cohesión mecánica en líquidos calientes. Por este motivo, la adhesión deja de estar garantizada. El problema es tanto más crítico cuanto mayor es el nivel de alcohol en la gasolina y, por lo tanto, aumenta la temperatura.

30 Las composiciones adhesivas no formadas por copoliamidas, poco o nada cristalinas, constituidas por mezclas de poliamidas más cristalinas, al combinar por medio de un agente de compatibilización una poliamida fuertemente carbonada tal como PA12 con una poliamida débilmente carbonada, altamente cristalina y/o barrera tal como PA6 (por ejemplo, en los documentos EP 1452307 y US 6.555.243 de la compañía EMS-CHEMIE, y en el documento US 2004/0058111 de la compañía Saint-Gobain), conducen a niveles de adhesión inicial débiles e insuficientes.

35 Se han llevado a cabo ensayos a partir de mezclas de poliamidas cristalinas. De este modo, se ha preparado una composición adhesiva que comprende 40% de PA6, 40% de PA12 y 20% de compatibilizador de tipo EPR funcionalizado (Exxelor VA1801). Esta composición es ciertamente más resistente al efecto de disolución del biocarburante caliente, pero la adhesión alcanza un nivel débil o medio e insuficiente en relación con los resultados deseados. Las consecuencias de esta escasa adhesión son un hinchamiento excesivo, resultante de la desolidarización de las capas, así como una permeabilidad a los carburantes que alcanza niveles muy elevados tras la inmersión o circulación de carburantes en el interior del tubo, se pierde la estanqueidad entre capas y puede dar lugar a fugas en el racor.

40 Sobre la base de esta comprobación, se hace necesario buscar una composición adhesiva capaz de ofrecer una adhesión suficiente y permanente, y que permita obtener tubos multicapa que respondan a las especificaciones de los fabricantes de automóviles, especialmente cuando se utilicen biocarburantes.

45 La presente invención se dirige a corregir los inconvenientes anteriormente mencionados y a proponer una composición adhesiva que tenga un buen rendimiento en términos de adhesión, para permitir su uso en estructuras multicapa de tubos destinados al transporte y al almacenamiento de líquidos, en particular de carburantes, ya se trate de carburantes convencionales o de biocarburantes e, incluso a una temperatura elevada de circulación de los líquidos, en donde estas temperaturas pueden estar comprendidas en el intervalo de 40 hasta 150°C en función de la composición del carburante: entre 60 y 90°C para gasolinas altamente alcohólicas (por ejemplo, para "E85", gasolina con 85% de etanol, gasolina de referencia en Brasil y en Suecia), y entre 120 y 150°C para gasolinas con escaso o nulo contenido alcohólico (gasolina sin plomo, por ejemplo).

50 Adicionalmente, la composición adhesiva según la invención debe poder ser utilizada independientemente del número de capas adyacentes que forman la estructura de los tubos considerados, y no solamente con capas adyacentes a base de poliamida o EVOH, como en el documento US 2004/0265527.

La presente invención aspira igualmente a proporcionar estructuras multicapa que utilicen una composición adhesiva que esté exenta de los inconvenientes anteriormente mencionados.

La solicitante ha resuelto el problema al estudiar la combinación de no sólo 2, sino de al menos 3 poliamidas semicristalinas, diferentes e inmiscibles entre sí, de manera que se desarrolla un intenso poder de adhesión, el cual persiste incluso después de un contacto prolongado con líquidos fríos o calientes, en donde dichos líquidos pueden ser de naturaleza polar, apolar y, sobre todo, mixta tal como es el caso de los biocarburos.

5 De acuerdo con la invención, la composición adhesiva comprende:

- al menos una poliamida, designada A, que presenta un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_A , comprendido entre 4 y 8,5, preferentemente entre 4 y 7;
- al menos una poliamida, designada B, que presenta una temperatura de fusión mayor o igual a 180°C, y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_B , comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 7,5 y 9,5;
- al menos una poliamida, designada C, que presenta un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_C , comprendido entre 9 y 18, preferentemente entre 10 y 18;
- al menos 50% en peso de dicha composición está formada por una o múltiples poliamidas seleccionadas entre las poliamidas A, B y C;
- la media ponderada en masa de las entalpías de fusión de estas poliamidas en el seno de dicha composición es mayor que 25 J/g (DSC);
- el número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno de las poliamidas A, B y C corresponde, además, a la inequación estricta siguiente: $C_A < C_B < C_C$;

20 La expresión “al menos una poliamida A” abarca, evidentemente, una mezcla que comprende dos o más de las poliamidas A, tal como se ha definido anteriormente.

Se indica que la expresión “comprendido entre” usada en los párrafos anteriores, así como en el marco de la descripción siguiente, se debe entender que incluye cada uno de los límites señalados.

Preferentemente, cuando la o las poliamidas A, B y C son copoliamidas, entonces pueden ser un copolímero estadístico (o aleatorio) o alternado (o regular).

25 Esta composición adhesiva presenta la ventaja de ser universal, es decir, se adhiere sobre las capas polímeras habitualmente utilizadas en la construcción de los tubos anteriormente definidos, a saber, las composiciones fuertemente carbonadas tales como PA11, PA12, por una parte y, por otro lado, las composiciones a base de poliamidas débilmente carbonadas tales como PA6, PA6.6, las composiciones a base de EVOH o, también, las aleaciones de poliamidas débilmente carbonadas y poliolefinas.

30 Además, se ha verificado que después del contacto de gasolinas alcohólicas tales como la gasolina denominada E50, que comprende 50% en masa de etanol y 50% de gasolina aditivada (en donde la gasolina puede ser, por ejemplo, de tipo L, con aditivos de 5% de agua y 1% de metanol, según la norma del fabricante Peugeot SA B31 5220, o ser, por ejemplo, del tipo “Fuel C”, en donde este último es una mezcla de iso-octano y tolueno en partes iguales), la adhesión alcanzada es superior a las recomendaciones de los fabricantes de automóviles.

35 Las diferencias entre los números medios de átomos de carbono por átomo de nitrógeno ($C_B - C_A$) y ($C_C - C_B$) pueden estar comprendidas entre 1 y 4, y preferentemente entre 2 y 3.

La composición adhesiva puede comprender:

- 8 a 33% en peso de poliamida A, con respecto al peso total de las poliamidas presentes en dicha composición y, preferentemente, 12 a 25%;
- 34 a 84% en peso de poliamida B, con respecto al peso total de las poliamidas presentes en dicha composición y, preferentemente, 50 a 76%;
- 8 a 33% en peso de poliamida C, con respecto al peso total de las poliamidas presentes en dicha composición y, preferentemente, 12 a 25%.

45 La poliamida A posee una relación entre el número de átomos de carbono frente al número de átomos de nitrógeno, designada C_A , comprendida entre 4 y 8,5 (ambos incluidos), preferentemente entre 4 y 7. Como se ha indicado anteriormente, PA6, PA6.6, PA4.6, PA6.T/6.6, PA6.T/6.I/6.6 son los ejemplos más típicos. De manera preferente, la poliamida A se selecciona entre las poliamidas con mayores propiedades de barrera a las gasolinas y a las biogasolinas, típicamente PA6, PA4.6 o, también, PA6.6, pero la poliamida A puede ser igualmente una poliamida fuertemente cristalina, que comprende restos aromáticos.

50 Preferentemente, la poliamida A presenta una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (medida por DSC).

ES 2 380 304 T3

- Las entalpias de fusión de las poliamidas presentes en la composición según la invención se miden de acuerdo con la norma ISO 11357. De esta forma, la poliamida se somete a un primer calentamiento de 20°C/min hasta una temperatura de 280°C, a continuación, a un enfriamiento de 20°C/min hasta una temperatura de 20°C, seguidamente a un segundo calentamiento de 20°C/min hasta una temperatura de 280°C, midiéndose la entalpia de fusión en este segundo calentamiento.
- 5 La poliamida A se selecciona preferentemente entre las homopoliamidas. Si es una copoliamida, debe contener, preferentemente, escasa cantidad de copolímero para ser suficientemente cristalina y presentar una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (medida por DSC).
- Además, la temperatura de fusión de la poliamida A es preferentemente mayor o igual a 210°C.
- 10 La poliamida B posee una relación entre el número de átomos de carbono con respecto a los átomos de nitrógeno, designada C_B , comprendida entre 7 y 10 (ambos incluidos), preferentemente entre 7,5 y 9,5.
- De forma preferida, la poliamida B tiene una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (medida por DSC).
- PA6.10, PA6.12 y PA-6.14 son los ejemplos más típicos. La poliamida B es preferentemente PA6.10.
- 15 En el caso en que la poliamida B es una copoliamida formada por dos restos amida diferentes, se prefiere utilizar en la composición según la invención copoliamidas estadísticas (o aleatorias) y/o alternadas (o regulares).
- La poliamida C tiene una relación entre el número de átomos de carbono con respecto al número de átomos de nitrógeno, designada C_C , comprendida entre 9 y 18 (ambos incluidos), preferentemente entre 10 y 18.
- Como se ha mencionado anteriormente, PA12, PA11, PA10.10, PA10.12 y PA6.18 son los ejemplos más típicos. Asimismo, se puede citar PA12/10T, por ejemplo la que tiene una proporción molar de restos 12 idéntica a la de restos 10.T. Este tipo de poliamida se denomina típicamente poliamida fuertemente carbonada.
- 20 De manera preferida, la poliamida C se selecciona entre PA12, PA11, PA10.10, PA10.12 y PA6.18.
- Preferentemente, la poliamida C tiene una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (medida por DSC).
- La poliamida C se selecciona preferentemente entre las homopoliamidas. Si es una copoliamida, debe contener, preferentemente, una escasa cantidad de copolímero para ser suficientemente cristalina, y presentar una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (medida por DSC).
- 25 La temperatura de fusión de la poliamida C es, preferentemente, menor que 200°C.
- De forma preferida, cada una de las poliamidas A, B y C se mantiene fuertemente semicristalina, es decir, cada poliamida A, B o C presenta una entalpia de fusión de al menos 25 J/g. Asimismo, en el caso en que la poliamida A, B o C es una copoliamida, esto significa que el nivel de uno de los comonómeros es suficientemente elevado, de forma conveniente mayor que 80%, preferentemente mayor que 90%.
- 30 Las poliamidas A, B y C son, preferentemente, poliamidas alifáticas.
- La composición según la invención presenta, preferentemente, una fuerza de pelado mayor que 60 N/cm. La prueba de adhesión se lleva a cabo sobre un tubo de diámetro de 8 mm y un grosor de 1 mm. El pelado se efectúa para una de las capas, sometiéndola a una tracción en un ángulo de 90° y a una velocidad de 50 mm/min.
- 35 De este modo, de forma conveniente, la composición adhesiva según la invención presenta una fuerza de adherencia de al menos 60 N/cm cuando se sitúa entre una capa de PA12 y una capa PA6 o de EVOH, y de al menos 10 N/cm, preferentemente de al menos 20 N/cm tras un periodo de 72 horas a 80°C en una mezcla de biogasolina de tipo E50 (correspondiente a una mezcla que comprende 50% en masa de etanol y 50% de gasolina aditivada (la gasolina puede ser, por ejemplo, de tipo L, aditivada con 5% de agua y 1% de metanol, según la norma del fabricante Peugeot SA B31 5220, o ser, por ejemplo, del tipo "Fuel C", en donde esta última es una mezcla de iso-octano y tolueno a partes iguales), siendo la adhesión mayor a las recomendaciones de los fabricantes de automóviles.
- 40 De esta forma, esta prueba de adhesión bajo condiciones difíciles (inmersión en una biogasolina durante un periodo de tiempo prolongado y a temperatura elevada) es uno de los efectos requeridos para la resolución del problema técnico planteado.
- 45 Además, con el fin de garantizar las buenas propiedades (flexibilidad, resistencia al estallido, resistencia al desgarro, transparencia, reología, capacidad para la transformación en tubo o en película, nucleación, cristalización, morfología de la aleación, compatibilización, homogeneidad, constancia, adhesión) y, en particular, buenas propiedades de resistencia a los impactos y a los impactos tras el envejecimiento (en especial, envejecimiento oxidativo a temperatura alta), se puede agregar a la composición adhesiva un compatibilizador que modifique el impacto de naturaleza elastómera y, preferentemente, polar.
- 50

De este modo, la composición puede comprender hasta 30% en peso, en relación con el peso total de la composición, de un modificador del impacto, formado por un polímero no rígido, que presenta un módulo de flexión menor que 100 MPa, medido según la norma ISO 178.

5 Este polímero no rígido es, preferentemente, lo más flexible posible y presenta una temperatura de transición vítrea Tg lo más baja posible, es decir, menor que 0°C. Este modificador del impacto está químicamente funcionalizado, en caso necesario, de manera que puede reaccionar con las poliamidas A, B y C para formar una aleación compatible con ellas.

10 Según la invención, el modificador de impacto está formado, preferentemente, por una o múltiples poliolefinas, de las que una parte o su totalidad es portadora de una función seleccionada entre las funciones ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, epóxido y cualquier otra función capaz de reaccionar químicamente con las poliamidas, típicamente con sus extremos de cadena amina (el caso del ácido carboxílico, anhídrido carboxílico), o sus extremos de cadenas ácidas (el caso del epóxido, en particular del metacrilato de glicidilo).

Por ejemplo, la poliolefina se selecciona entre:

- un copolímero de etileno y propileno, de carácter elastómero (EPR);
- 15 – un copolímero de etileno-propileno-dieno, de carácter elastómero (EPDM), y
- un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo.

Entre los modificadores del impacto, cabe citar el EPR injertado con anhídrido tal como Exxelor VA1803, de Exxon, o el copolímero de polietileno, de acrilato de etilo y de anhídrido maleico (coPE/EA/MAH) tal como Lotader 4700, de la compañía Arkema.

20 La composición adhesiva puede comprender igualmente hasta 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un polímero cristalino que presenta un módulo de flexión, medido según la norma ISO 178, mayor que 300 MPa, ventajosamente de 800 MPa.

25 Este polímero cristalino es, preferentemente, una poliolefina rígida semicristalina, o una mezcla de poliolefinas rígidas semicristalinas, portadoras en su totalidad o de forma parcial de una función seleccionada entre las funciones ácido carboxílico, anhídrido carboxílico y epóxido.

Preferentemente, la poliolefina, o mezcla de poliolefinas, se selecciona entre polietilenos de alta densidad, polipropilenos homopolímeros o débilmente copolimerizados.

30 Cuando se trata de una poliolefina con un índice de cristalinidad elevado, ésta puede ser, por ejemplo, un polietileno de alta densidad, designado hdPE, un polietileno de alta densidad funcionalizado, designado hdPEf, por un grupo reactivo que puede reaccionar con uno de los extremos de las cadenas (u otras funciones reactivas) de la poliamida, en donde esta función es típicamente una función anhídrido, o un polipropileno (PP) de alta densidad, típicamente un PP rígido, lineal, de tipo homopolímero o muy ligeramente copolimerizado.

Del mismo modo, la composición puede comprender hasta 20% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un plastificante.

35 De igual forma, la composición puede comprender hasta 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un aditivo seleccionado entre cargas antiestáticas, nucleantes, lubricantes, colorantes, pigmentos, blanqueadores, antioxidantes y estabilizadores.

40 Los estabilizadores habituales utilizados con los polímeros son fenoles, fosfitas, absorbentes de UV, estabilizadores de tipo HALS (siglas en inglés de Estabilizador de Luz de Amina Impedida), yoduros metálicos. Cabe citar Irganox 1010, 245, 1098, Irgafos 168, Tinuvin 312, Yoduro P201 de la compañía Ciba.

La invención se refiere al uso de la composición adhesiva tal como se ha definido anteriormente, para la realización de estructuras destinadas al transporte y almacenamiento de líquidos, en particular de un líquido seleccionado entre un aceite, un líquido de frenos, un líquido refrigerante, una solución de urea, un hidrocarburo, un gasóleo, una gasolina, en especial una gasolina que comprende una elevada proporción de alcoholes tales como etanol.

45 La invención se refiere igualmente a estructuras multicapa.

De forma más particular, la invención se refiere a una estructura que comprende al menos dos capas, en donde una de las dos capas, denominada capa adhesiva o pegamento, marcada como (I), está formada por una composición adhesiva tal como se ha definido anteriormente.

Según una primera forma de realización de la invención, la segunda capa es una capa denominada de barrera (II).

Según una primera variante ventajosa de la invención, la capa de barrera (II) puede estar formada por una composición que comprende polímeros de barrera frente a los biocarburantes, seleccionados preferentemente entre EVOH, poliamida A y sus mezclas.

5 Se hará referencia a la descripción ofrecida anteriormente de la poliamida A, que es una poliamida débilmente carbonada.

De esta forma, en el marco de una estructura bicapa o de una estructura multicapa, la segunda capa puede comprender un material de barrera que se puede seleccionar entre:

- una composición que comprende un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH),
- 10 – poliamidas débilmente carbonadas, por ejemplo, poliamidas débilmente carbonadas amorfas, de elevada Tg (80-200°C).

Según una segunda variante ventajosa de la invención, la capa de barrera (II) puede estar formada por una composición que comprende una poliamida A, tal como se ha descrito más arriba, y un polímero cristalino, que presenta un módulo de flexión, medido según la norma ISO 178, mayor que 300 MPa, convenientemente de 800 MPa.

15 De manera preferida, el polímero cristalino es una poliolefina, o una mezcla de poliolefinas, rígida(s) y semicristalina(s), que presenta(n) un módulo de flexión, medido según la norma ISO 178, mayor que 300 MPa, en donde la poliolefina es portadora en su totalidad o de forma parcial de una función seleccionada entre las funciones ácido carboxílico, anhídrido carboxílico o epóxido.

20 Por ejemplo, se puede utilizar la composición siguiente: una aleación compuesta por una matriz de poliamida 6 de Mn (peso molecular en número) 18.000 (por ejemplo, Ultramid B3 de la compañía BASF), y 30% de hdPE (polietileno de alta densidad), con una densidad de 0,96 y un índice de fluidez de 0,3 (a 190°C bajo 2,16 kg), 7% de hdPE funcionalizado por injerto de 1% de anhídrido maleico, con un índice de fluidez 1 (a 190°C bajo 2,16 kg), 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de la compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita Irgafos 168, de la compañía Ciba, 0,2% de anti-UV Tinuvin 312, de la compañía Ciba, con una suma total de 100%.

Para la realización de la capa de barrera se pueden prever otras composiciones (II).

30 Según una tercera variante ventajosa de la invención, se pueden prever igualmente composiciones a base de polímeros, en donde estos polímeros están preferentemente funcionalizados con anhídrido o por otra función reactiva con los extremos amina o ácido de las cadenas. Como ejemplo no limitante, se pueden citar los polímeros fluorados tales como polifluoruro de vinilideno (PVDF), copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero de etileno, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (EFEP), o polímeros no fluorados tales como polisulfuro de fenileno (PPS), polinaftalato de butileno (PBN). Estos polímeros fluorados (PVDF, ETFE, EFEP) y no fluorados (PPS, PBN) estarán preferentemente funcionalizados.

35 Las capas adhesiva (I) y de barrera (II) de las estructuras bicapa o multicapa que se han descrito anteriormente presentan una excelente adhesión entre sí, adhesión que no resulta deteriorada incluso por la permanencia prolongada en una gasolina que comprende alcoholes (biogasolina).

Dado que esta capa de barrera (II), en las tres variantes anteriormente descritas, es muy poco permeable a los líquidos y, de forma especial, a los carburantes, se sitúa generalmente en el extremo de la estructura, en contacto con los líquidos o a un nivel subyacente de una capa en contacto con los líquidos.

40 Según una forma de realización particular, formada por la estructura bicapa (I)/(II), la capa adhesiva (I) puede presentar propiedades de resistencia. En este caso, puede constituir la capa externa o de soporte de la estructura bicapa (véanse las estructuras 44 y 49 de la tabla del anexo 1).

45 Según una segunda forma de realización de la invención, la estructura comprende al menos una tercera capa, llamada capa de resistencia (III), en donde la capa adhesiva (I) según la invención está dispuesta entre dicha capa de resistencia (III) y la capa de barrera (II), adhiriéndose a sus respectivas zonas de contacto.

De este modo, la estructura multicapa puede estar formada por tres capas, en el siguiente orden sucesivo (estructuras 1 a 14 y 29, 30 y 41 a 43 de la tabla del anexo 1):

- una capa de resistencia (III) que comprende materiales resistentes tales como los definidos anteriormente;
- una capa adhesiva (I) que comprende la composición adhesiva según la invención, y
- 50 – una capa de barrera (II) que comprende materiales de barrera tales como los definidos anteriormente.

- La capa de resistencia (III) puede estar formada por una composición que comprende poliamida C, en donde la poliamida C es una poliamida fuertemente carbonada, tal como se ha explicado anteriormente. De hecho, la poliamida C ofrece propiedades destacadas tales como una longevidad prolongada, en especial una notable resistencia al envejecimiento y a la degradación en medios agresivos, húmedos y oxidativos tal como, por ejemplo, una resistencia en aire caliente o en productos químicos calientes. La poliamida C posee una elevada resistencia al agrietamiento por tensión, al cloruro de cinc y a los productos químicos en general. La poliamida C exhibe igualmente una buena estabilidad dimensional en medios de humedad variable. Asimismo, es resistente a los impactos.
- De manera preferida, la poliamida C se selecciona entre PA11, PA12, PA10.10, PA10.12, PA12/10.T y sus mezclas.
- 10 La capa de resistencia (III) que comprende la poliamida C anteriormente definida se puede seleccionar también para formar la capa de soporte o externa de la estructura multicapa.
- Sobre la base de estos tres tipos de capas, resistente (III), adhesiva (I) y barrera (II), es posible elaborar numerosas estructuras que pueden comprender hasta 6 capas, a partir de capas de barrera, adhesivas o de resistencia adicionales (Estructuras 26 y 38).
- 15 Según una tercera forma de realización de la invención, es posible utilizar dos capas de materiales de barrera tales como, por ejemplo, una capa de un copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH) y una capa de una poliamida débilmente carbonada (poliamida A) asociada a una poliolefina particular, en donde la asociación de estas dos capas de barrera presentan propiedades sinérgicas (estructuras 15 a 20 y 28).
- Según una cuarta forma de realización de la invención, la estructura comprende, en el orden siguiente:
- 20
- una tercera capa, llamada capa de resistencia (III),
 - la capa adhesiva (I) que comprende la composición adhesiva según la invención,
 - una segunda capa, llamada capa de barrera (II),
 - una cuarta capa (IV),
- en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus respectivas zonas de contacto.
- 25 Preferentemente, la estructura puede comprender las siguientes capas sucesivas:
- una tercera capa de resistencia (III) formada por una composición que comprende poliamida C,
 - la capa adhesiva (I) que comprende la composición adhesiva según la invención,
 - una segunda capa de barrera (II) formada por una composición que comprende EVOH, y
 - una cuarta capa formada por una composición que comprende poliamida A.
- 30 Cuando la estructura comprende una capa de barrera (II) y/o la cuarta capa (IV), formada por poliamida A, entonces esta capa comprende al menos una poliolefina, o una mezcla de poliolefinas, rígida(s) semicristalina(s), que presentan un módulo de flexión, medido según la norma ISO 178, mayor que 300 MPa.
- Este tipo de estructuras presenta la ventaja de un efecto barrera especialmente elevado frente a la biogasolina con contenidos minoritarios de etanol.
- 35 Del mismo modo, de acuerdo con una quinta forma de realización de la invención, es posible reforzar la parte externa de la estructura insertando, entre la capa adhesiva (I) y la primera capa de resistencia (III), una segunda capa de resistencia tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, una capa de resistencia que presenta una resistencia mejorada al impacto, en donde dicha segunda capa de resistencia se adhiere a las capas adyacentes a través de sus respectivas zonas de contacto (estructura 27).
- 40 Adicionalmente, se demuestra que la capa adhesiva (I) puede presentar igualmente propiedades de un material de barrera. Por consiguiente, según una sexta forma de realización de la invención, resulta posible situarla en un extremo de la estructura y en contacto con los líquidos, y
- en el marco de una estructura bicapa, en asociación con una capa de resistencia (estructura 31),
 - en el marco de una estructura tricapa (estructuras 46 a 48 y 50) o, también
- 45
- en el marco de una estructura de cuatro capas (estructura 21).

Según una séptima forma de realización de la invención, también es posible prever la estructura siguiente, que comprende las 5 capas sucesivas siguientes:

- 5
- capa de resistencia (III),
 - capa adhesiva (I),
 - capa de barrera (II),
 - capa adhesiva (I),
 - capa de barrera (II),

en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus respectivas zonas de contacto (estructura 40).

- 10
- Según una octava forma de realización de la invención, la capa de resistencia (III) puede estar situada también en cada uno de los extremos de la estructura. Estas estructuras presentan una mejor resistencia al $ZnCl_2$ y a los medios peroxidados (gasolina o gasóleo rancios). Estas estructuras presentan igualmente la ventaja de tener mejores rendimientos en la resistencia al impacto. Por ejemplo, esta estructura puede ser una estructura tricapa (estructura 32), que de este modo da lugar a estructuras simétricas.

- 15
- Según una novena forma de realización de la invención, es posible preparar estructuras simétricas que comprenden, por ejemplo, la sucesión de las siguientes capas:

- 20
- una capa de resistencia (III),
 - una capa adhesiva (I) según la invención,
 - una capa de barrera (II),
 - una segunda capa adhesiva (I),
 - una segunda capa de resistencia (III),

en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus respectivas zonas de contacto (estructuras 22 a 25, 33 a 37 y 39).

Preferentemente, la estructura comprende las cinco capas sucesivas siguientes:

- 25
- una capa de resistencia (III) formada por una composición que comprende poliamida C,
 - la capa adhesiva señalada (I),
 - una capa de barrera (II), formada por una composición que comprende EVOH,
 - una capa adhesiva (I) adicional, y
 - una capa de resistencia (III), formada por una composición que comprende poliamida C,

en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus respectivas zonas de contacto.

- 30
- El grosor de la capa adhesiva (I) está comprendido, de manera conveniente, entre 25 y 1000 μm y, preferentemente, entre 25 y 150 μm cuando tiene una función de pegamento.

Las estructuras descritas anteriormente pueden presentarse en forma de tubo, recipiente, película o placa.

- 35
- Cuando estas estructuras se presentan en forma de tubo, se les puede utilizar para el transporte de líquidos tales como líquidos polares y/o apolares tales como, por ejemplo, un aceite, un líquido de frenos, una solución de urea, un líquido de refrigeración a base de glicol, carburantes polares o apolares, gasóleo, bio-diesel, es decir, hidrocarburos apolares, y de ésteres, en particular gasolinas y, muy en especial, biogasolina, es decir, hidrocarburos apolares, y de alcoholes tales como etanol y metanol.

Tales estructuras son particularmente convenientes para el transporte de gasolina, biogasolina, bio-diesel y líquido de refrigeración, clásicamente a base de glicol, y de la mezcla de urea y agua.

- 40
- Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, sin que supongan un carácter limitativo en ningún caso.

EJEMPLOS

Excepto que se indique lo contrario, los ejemplos se presentan en forma de tubos que tienen un diámetro exterior de 8 mm con un diámetro interno de 6 mm, es decir, un grosor de 1 mm. Estas dimensiones son características para los tubos empleados en la industria del automóvil.

Estos tubos se han fabricado por extrusión o co-extrusión, según procedimientos clásicos para obtención de tubos.

5 En los anexos adjuntos, “nc” significa “no comunicado”.

1 / Ejemplos comparativos

1.1 Estructuras de los contraejemplos

Se han fabricado y analizado las estructuras siguientes, representativas de la técnica anterior:

1	PA11Cu	Adhesivo coPA	PA60y	
2	PA11Cu	Adhesivo PPg	PA60y	
3	PA11Cu	Adhesivo PA610 + PA6	PA60y	
4	PA11Cu	Adhesivo PA612 + PA6	PA60y	
5	PA11Cu	Adhesivo PA610 + PA12	PA60y	
6	PA11Cu	Adhesivo PA6 + PA12 + imod	PA60y	
7	PA11Cu	PA612	PA60y	
8	PA11Cu	PA610	PA60y	
9	PA11Cu	Adhesivo PA610 + PA6 + imod	PA60y	
10	PA11Cu	Adhesivo PA610 + PA12	EVOH	PA60yE
11	PA11Cu	PA612	EVOH	PA60yE
12	PA11Cu	PA610	EVOH	PA60yE
13	PA11Cu	Adhesivo coPA	EVOH	PA60yE
14	PA11Cu	PA6a		
15	PA11Cu	PA610		
16	PA11Cu			
17	PA6a			
18	PPAa			
19	EVOH			
20	PVDFf			
21	PA11Cu	PA6a		
22	PA11Cu	EVOH	PA11Cu	
23	PA12-TL			
24	PA12-TL	PPAa		
25	PA12-TL	PPab		

10 Cada línea define una estructura mono- (estructuras 16 a 19) o multicapa, en donde los materiales de cada una de estas capas están indicados en las columnas. Por ejemplo, la estructura definida en la línea 8 es una estructura tricapa que comprende, sucesivamente, el apilamiento de una capa de PA11Cu, sobre una capa de PA610, la cual está en contacto con una capa de PA60y. El significado de los materiales usados para fabricar estas estructuras figura a continuación.

1.2 Evaluación y resultados de las estructuras de los contraejemplos.

Los resultados de las estructuras de los contraejemplos se presentan en la tabla del anexo 3.

Los significados de las mediciones comunicadas en la tabla son los siguientes:

Columna 1: Medición de la fuerza de adhesión, expresada en N/cm

- 5 Se traduce por la medición de la fuerza de pelado, expresada en N/cm, y medida sobre un tubo de diámetro de 8 mm y un grosor de 1 mm, sometido a un acondicionamiento de 15 días a 50% de humedad relativa a 23°C.

El valor indicado se refiere a la interfaz más débil, es decir, la menos adherente de la multicapa, en el punto en donde el riesgo de desprendimiento es máximo. Se efectúa el pelado en la interfaz sometiendo a una de las partes a una tracción bajo un ángulo de 90° y a una velocidad de 50 mm/min, según el procedimiento siguiente.

- 10 Se separa por corte una banda de tubo de 9 mm de longitud. Esta banda tiene la forma de una loseta y posee siempre todas las capas del tubo original. Con la ayuda de un cuchillo, se inicia la separación de las dos capas de la interfaz que se desean evaluar. Cada una de las capas se deposita por separado en los bocados de una máquina de tracción. Se lleva a cabo el pelado tirando estas 2 capas de una y otra parte a 180 grados y a una velocidad de 50 mm/min. La banda y, por lo tanto, la interfaz se mantienen a su vez a 90 grados con respecto a la dirección de tracción.
- 15

Los criterios de evaluación que se tienen en consideración son:

TB = muy bien, >80

B = bien, comprendido entre 80 y >60

AB = bastante bien (aceptable), entre 60 y >30

- 20 M = mal, entre 30 y 10

TM <10 = muy mal

Columna 2: Medición de la fuerza de adhesión, expresada en N/cm

- 25 Es el mismo ensayo que en la Columna 1, con la excepción de que el interior del tubo está relleno con una biogasolina E50 a 80°C durante 200 h. La biogasolina E50 es una mezcla que comprende 50% en masa de etanol, 44% en masa de gasolina L, 5% en masa de agua y 1% en masa de metanol, según la norma B31 5220 de la Compañía Peugeot SA; la gasolina denominada "L" es la gasolina sin plomo de referencia de la norma Euro, referenciada bajo el código E-H-003. Estas condiciones experimentales son mucho más estrictas que las anteriores. Los criterios de apreciación que se tienen en consideración son:

TB = muy bien, >40

- 30 B = bien, >30 a ≤40

AB = bastante bien (aceptable), >20 a ≤30

M = mal, >10 a ≤20

TM = muy mal, ≤10.

- 35 Columna 3: estimación cualitativa del impacto al frío sobre el intervalo de temperaturas, según los resultados de las columnas 4, 5 y 6.

Escala de valores cualitativos

TB = muy bien

B+ = bien a muy bien (B++ entre B+ y TB)

B = bien

- 40 AB+ = bastante bien a bien

AB = bastante bien (aceptable)

M = mal / insuficiente

TM = muy mal.

Columna 4: Resistencia al impacto a -30°C

Este es un ensayo de resistencia al impacto según el protocolo PSA (Compañía Peugeot SA) según la norma B21 5540. Según este protocolo experimental, el tubo se somete a un impacto a -30°C. Se indica el porcentaje de rotura (mejor si es bajo).

5 Columna 5: Resistencia al impacto a -40°C

Se trata de un ensayo de resistencia al impacto según el protocolo VW (Compañía Volkswagen) según la norma TL 52435. Según este protocolo, el tubo se somete al impacto a -40°C. Se indica el porcentaje de rotura.

Columna 6: Resistencia al impacto a -60°C

Es el mismo ensayo anterior, pero efectuado a -60°C.

10 Columna 7: Envejecimiento oxidativo

Se trata del envejecimiento oxidativo del tubo multicapa al envejecimiento oxidativo en aire caliente. El tubo se somete a envejecimiento en aire a 150°C y, a continuación, se somete a un impacto según la norma DIN 73378, en donde este impacto se efectúa a -40°C; indica la semivida (en horas) que corresponde al tiempo al final del cual se rompe 50% de los tubos ensayados. Este valor va acompañado por un comentario cualitativo.

15 Columnas 8 y 9: Rendimiento del efecto de barrera

La columna 8 es una apreciación cualitativa del efecto de barrera; este último se cuantifica (columna 9) por una medición de permeación. El efecto de barrera se describe cualitativa y cuantitativamente por una medición de permeación. Cuanto más baja sea la permeabilidad o permeación, mejor es el rendimiento del efecto de barrera. Se trata de una medición de la permeación dinámica (norma PSA B31 5210) en carburante CE10 a 40°C en g·mm/m²/24 h. El carburante CE10 comprende 10% de etanol y 90% de gasolina de referencia "líquido C", que es una mezcla de iso-octano y tolueno en cantidades idénticas. El carburante circula en el interior del tubo; en el exterior, hay aire.

20

Columna 10: Resistencia al cloruro de cinc (cara interna del tubo y extremo del racor donde el tubo está cortado)

La medición de la resistencia al cloruro de cinc se lleva a cabo según la norma SAE J2260. Los tubos, previamente combados con un radio de curvatura de 40 mm, se sumergen en una solución al 50% de ZnCl₂. Se registra el tiempo al final del cual aparecen fisuras o la primera rotura.

25

Los criterios de apreciación son los siguientes:

TB = muy bien, corresponde a un tiempo ≥ 1500 h

B = muy bien, corresponde a un tiempo ≥ 800 h

30 AB = bastante bien, corresponde a un tiempo ≥ 400 h

M = mal, corresponde a un tiempo ≤ 100 h

TM = muy mal, corresponde a un tiempo ≤ 1 h.

Columna 11: Estimación cualitativa y cuantitativa de la flexibilidad del tubo multicapa

Una buena flexibilidad representa una ventaja para el montaje en el vehículo. Por buena flexibilidad se entiende un módulo de flexión menor de 1000 MPa, medido según la norma ISO 178.

35

TB = 300-500 MPa

B+ = 500-700 MPa

B = 700-900 MPa

AB = 900-1200 MPa

40 M = 1500-2000 MPa

TM = >2000 MPa

Las estructuras de los contraejemplos ilustran que ya sea porque la adhesión es insuficiente, o porque la adhesión tras la inmersión en el biocarburo es insuficiente, o ya sea el envejecimiento, o por el impacto, no responden a los criterios estudiados. Para el contraejemplo 23, no se midió la adhesión porque la estructura es monocapa.

ES 2 380 304 T3

2/ Ejemplos de composición adhesiva según la invención

Se fabricaron las composiciones según la invención siguientes. Las cantidades de productos se expresan en % en peso con respecto al peso total de la composición.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PA6.10	45	53	-	-	53,3	-	64	28	69
PA6.12	-	-	53	-	-	53,3	-	-	-
PA6.14	-	-	-	53	-	-	-	-	-
PA6	18	18	18	18	18	18	18	18	10
PA12	18	18	18	18	18	18	18	18	10
CoPE/E A/MAH Lotader	10	10	10	10	10	-	-	-	10
EPR1	-	-	-	-	-	10	-	-	-
hdPEf	-	-	-	-	-	-	-	10	-
hdPE	-	-	-	-	-	-	-	25	-
Plastificante	8	-	-	-	-	-	-	-	-
Stab. 1	1	1	1	1	-	-	-	1	1
Stab. Cu	-	-	-	-	0,7	0,7	-	-	-
△Hf (J/g)	61	61	65	64	61	65	61	62	61

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PA6.10	12	12	12	-	-	-	-	-	-
PA6.12	-	-	-	12	12	45	12	12	18
PA6f	-	-	41	41	41,3	-	-	-	-
PA6	24	24	-	-	-	-	-	-	-
PA12		45	24	24	24	18	24	24	24
CoPE/E A/MAH Lotader	10	10	10	10	-	-	-	-	-
PA11	45	-	-	-	-	-	-	-	-
EPR1	-	-	-	-	10	10	10	10	10
PPA	-	-	-	-	-	18	53	-	-
MXD6	-	-	-	-	-	-	-	53	-
amPAS A	-	-	-	-	-	-	-	-	47

ES 2 380 304 T3

Plastificante	8	8	12	12	12	8	-	-	-
Stab. 1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
Stab. Cu	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-
ΔH_f (J/g)	56	57	63	64	64	57	44	52	29

Las entalpías de fusión medidas (ΔH_f (J/g)) e indicadas en las tablas anteriores corresponden la media ponderada en masa de las entalpías de fusión de las poliamidas presentes en las composiciones. Se miden por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido, por sus siglas en inglés), tal como se ha definido anteriormente.

5 Las composiciones adhesivas 1 a 18 se fabrican de acuerdo con el método habitual usado por el experto, por "compounding" (referido a plásticos), es decir, se mezclan en estado fundido en una extrusora, típicamente una extrusora de doble tornillo de tipo Werner & Pfleiderer.

Estas composiciones adhesivas pueden estar destinadas a formar una capa adhesiva, en el marco de estructuras multicapa, tales como las de los ejemplos que figuran en el ANEXO 1.

10 Existe una alternativa a este método. Consiste en utilizar la composición adhesiva según la invención como aditivo en una capa de material no adhesivo. Para ello, después de preparar una composición adhesiva de forma clásica por "compounding", se mezcla dicha composición adhesiva, en la cantidad deseada, con una composición no adhesiva, que constituye una de las capas no adhesivas de la estructura multicapa. Esta mezcla efectuada en estado sólido, combinando las dos composiciones, se denomina "dry-blend" en inglés ("mezcla seca").

15 Esta técnica permite proporcionar a una capa no adhesiva la adhesión deseada. Esta técnica presenta la ventaja de reducir el número de capas necesarias para la estructura multicapa.

Esta técnica ("dry-blend") puede conducir a una composición adhesiva según la invención en la medida en que las características de la composición según la invención previas a la mezcla se conserven después de la misma.

Se obtienen las composiciones siguientes a partir de una mezcla "dry-blend" y, tras la mezcla, son composiciones según la invención:

20 Composición nº 19:

PA12-TL + 20% de la composición adhesiva nº 1 (base PA610)

Composición nº 20:

PA12-TL + 20% de la composición adhesiva nº 13 (base PA6)

Composición nº 21:

25 PA6a + 20% de la composición adhesiva nº 1 (base PA610)

Composición nº 22:

PPAa + 20% de la composición adhesiva nº 1 (base PA610)

Composición nº 23:

PPAa + 20% de la composición adhesiva nº 11 (base PA12)

30 Todos estos ejemplos de composiciones obtenidas por la técnica de "dry-blend" son composiciones que comprenden al menos 3 poliamidas en C_A, C_B y C_C, adecuadamente diferentes y que responden a los criterios de la invención.

3/ Evaluación y resultados de las composiciones adhesivas según la invención 1 a 18

35 Las composiciones 1 a 18, definidas en la tabla anterior, han sido sometidas al ensayo de rendimiento al impacto anteriormente descrito para las columnas 3 a 6 del anexo 3 de los ensayos efectuados para las estructuras de los contraejemplos.

Para algunas de estas composiciones, se mide el módulo de flexión así como el MFI.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Comportamiento al	B	TB	TB	TB	TB	TB	AB	B	nc

ES 2 380 304 T3

impacto									
PSA -30°C	0	0	0	0	0	0	10	0	nc
VW -40°C	76,6	43,3	60	20	38	10	100	80	nc
VW -60°C	100	100	100	100	100	100	100	100	nc
Módulo de flexión	350	810	830	740	815	800	nc	1100	960
MFI 235°C 5 kg	2	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	nc	2,8	0,4

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Comportamiento al impacto	TB	B	B	B	B	AB	nc	nc	nc
PSA -30°C	0	0	0	0	0	0	nc	nc	nc
VW -40°C	0	33	47	53	40	80	nc	nc	nc
VW -60°C	30	100	100	100	100	100	nc	nc	nc
Módulo de flexión	300	350	340	350	335	680	1500	1600	1450
MFI 235°C 5 kg	8	2	15	14	17	nc	-	-	2,5
MFI 275°C 5 kg	-	-	-	-	-	-	-	5	-
MFI 300°C 5 kg	-	-	-	-	-	-	12	-	-

Para estos ejemplos de composición 1 a 18, las propiedades descritas responden a las mismas definiciones que se han dado en las tablas de los Anexos 2 y 3.

5/ Ejemplos de estructuras multicapa

- 5 En la tabla del Anexo 1 se recogen los ejemplos de estructuras multicapa según la invención.

Los resultados de las estructuras multicapa según la invención que aparecen en la tabla del anexo 1 se representan en la tabla del anexo 2; los resultados indicados en las columnas corresponden a las mediciones definidas anteriormente, con la columna 12 suplementaria.

Columna 12: Carácter antiestático

- 10 Esta columna indica el carácter antiestático sobre la cara interna del tubo multicapa. En ocasiones, las especificaciones de algunos países requieren el carácter antiestático. Este carácter corresponde, clásicamente, a un valor de resistividad superficial menor o igual a 10^6 ohmios. Por lo tanto, este carácter puede ser una ventaja adicional en ciertos casos.

Los componentes de las estructuras utilizadas en los ejemplos tienen los significados siguientes:

- 15 PA6.10 significa Poliamida 6.10 de Mn (peso molecular en número) 30.000, con un excedente en el extremo de la cadena amina NH_2 , con respecto al extremo de la cadena COOH , en donde la concentración en el extremo de la cadena NH_2 es de 45 $\mu\text{eq/g}$. La temperatura de fusión es de 223°C y su entalpia de fusión es de 61 kJ/kg.

- 20 PA6.12 significa Poliamida 6.12 de Mn (peso molecular en número) 29.000, con un excedente en el extremo de la cadena amina NH_2 , con respecto al extremo de la cadena COOH , en donde la concentración en el extremo de la cadena NH_2 es de 47 $\mu\text{eq/g}$. La temperatura de fusión es de 218°C y su entalpia de fusión es de 67 kJ/kg.

PA6.14 significa Poliamida 6.14 de Mn (peso molecular en número) 30.000, con un excedente en el extremo de la cadena amina NH_2 , con respecto al extremo de la cadena COOH , en donde la concentración en el extremo de la cadena NH_2 es de 45 $\mu\text{eq/g}$. La temperatura de fusión es de 202°C y su entalpia de fusión es de 66 kJ/kg.

ES 2 380 304 T3

- PA6 significa Poliamida 6 de Mn (peso molecular en número) 28.000. Su temperatura de fusión es de 220°C y su entalpia de fusión es de 68 kJ/kg.
- PA6f significa Poliamida 6 de Mn (peso molecular en número) 18.000. Su temperatura de fusión es de 220°C.
- 5 PA12 significa Poliamida 12 de Mn (peso molecular en número) 35.000. Su temperatura de fusión es de 178°C y su entalpia de fusión es de 54 kJ/kg.
- PA11 significa Poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000. Su temperatura de fusión es de 190°C y su entalpia de fusión es de 56 kJ/kg.
- 10 PA11Cu designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000 que contiene 5% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), 6% de modificador de impacto de tipo etileno/acrilato etílico/anhídrido en relación de masa 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 185°C.
- 15 PA1210T-Cu designa una coPA 12/10.T, es decir, una copoliamida 12 con 50% en moles de 10.T, en donde 10.T corresponde a la diamina lineal en C10 y T al ácido tereftálico. Este copolímero tiene un Mn de 20.000 y se estabiliza con 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba).
- 20 PA1010Cu designa una composición a base de poliamida 10.10 de Mn (peso molecular en número) 33.000, que contiene 10,5% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida) y 12% de EPR funcionalizado con anhídrido Exxelor VA1801 (Sociedad Exxon), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 196°C.
- 25 PA11-TL designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000, que contiene 5% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), 6% de modificador de impacto de tipo etileno/acrilato etílico/anhídrido en proporción de masa 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), y 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol Lowinox 44B25, de la Compañía Great Lakes, 0,2% de fosfita Irgafos 168 de la Compañía Ciba, 0,2% de anti-UV Tinuvin 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 185°C.
- 30 PA12-TL designa una composición a base de poliamida 12 de Mn (peso molecular en número) 35.000, que contiene 6% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), y 6% de EPR funcionalizado con anhídrido Exxelor VA1801 (Compañía Exxon), y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba, 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba)). La temperatura de fusión de esta composición es de 175°C.
- 35 PA6a designa una composición a base de poliamida 6 de Mn (peso molecular en número) 28.000, que contiene 10% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), 12% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (Compañía Exxon), y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 215°C.
- 40 PA6pl designa una composición a base de poliamida 6 de Mn (peso molecular en número) 18.000, que contiene 12% de plastificante BBSA y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 215°C.
- 45 PA6Oy designa una aleación compuesta por una matriz de poliamida 6 de Mn 18.000 (por ejemplo, Ultramid B3 de la Compañía BASF), y 30% de hdPE (polietileno de alta densidad), de una densidad de 0,96 y un índice de fluidez de 0,3 (a 190°C bajo 2,16 kg), 7% de hdPE funcionalizado por injerto de 1% de anhídrido maleico de un índice de fluidez 1 (a 190°C bajo 2,16 kg), 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba), cuya suma total es 100%. La temperatura de fusión de esta composición es de 220°C.
- 50 PA6OyE designa una aleación compuesta por una matriz de poliamida 6 de Mn 18.000 (por ejemplo, Ultramid B3 de la Compañía BASF), y 25% de hdPE (polietileno de alta densidad), de una densidad de 0,96 y un índice de fluidez de 0,3 (a 190°C bajo 2,16 kg), 10% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (Compañía Exxon), 8% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba), cuya suma total es 100%. La temperatura de fusión de esta composición es de 220°C.
- PA11 Impacto-TL designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000, que contiene 20% de modificador de impacto de tipo etileno/acrilato etílico/anhídrido en proporción de masa de 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox

ES 2 380 304 T3

- 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvín 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 190°C.
- 5 PA11-C designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000, que contiene 10% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), 22% de negro carbono Ensaco 200 y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvín 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 185°C.
- 10 PA1210T-TL designa una coPA 12/10.T, es decir, una copoliamida 12 con 50% en moles de 10.T, en donde 10.T corresponde a la diamina lineal en C10 y T al ácido tereftálico. Este copolímero tiene un Mn de 20.000 y se estabiliza con 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvín 312 de la Compañía Ciba).
- 15 PA11 Impacto designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 29.000, que contiene 20% de modificador de impacto de tipo etileno/acrilato etílico/anhídrido en proporción de masa de 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 190°C.
- 20 PA11pl designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (peso molecular en número) 35.000, que contiene 12% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), y 1,2% de estabilizadores orgánicos formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvín 312 de la Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 185°C.
- 25 PA12-Cu designa una composición a base de poliamida 12 de Mn (peso molecular en número) 35.000, que contiene 6% de plastificante BBSA (bencil-butil-sulfonamida), y 6% de EPR funcionalizado con anhídrido Exxelor VA1801 (Compañía Exxon), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 175°C.
- 30 MXD.6 significa Poliamida de tipo MXD.6, en donde MXD designa m-xilileno-diamina, de Mn 25.000, una temperatura de fusión de 237°C y una entalpia de fusión de 46 kJ/kg. Este tipo de poliamida está comercializado, por ejemplo, por la Compañía Mitsubishi bajo el nombre MX Nylon.
- 35 MXD6hi designa una composición a base de copoliamida de tipo MXD.6 y de un modificador del impacto, comercializada bajo el nombre Ixef BXT-2000 por la Compañía Solvay. Su temperatura de fusión es de 237°C.
- 40 PPA significa poliftalamida de tipo copoliamida 6.T/6 en proporción de masa de 71 y 29%, de Mn 13.500, comercializada entre otros bajo el nombre de Ultramid TKR4351 por la Compañía BASF. Su temperatura de fusión es de 295°C y su entalpia de fusión es de 34 kJ/kg.
- 45 PPAa designa una composición a base de poliftalamida de tipo coPA6.T/6.I/6.6 Amodel EXT1800, de la Compañía Solvay. La temperatura de fusión de esta composición es de 310°C.
- 50 PPAb designa una composición a base de poliftalamida de tipo copoliamida 6.T/& Ultramid TKR4351 de la Compañía BASF, y de 25% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (Compañía Exxon), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 295°C.
- amPASA significa poliftalamida de tipo copoliamida coPA6.I/6.T, con 70% en masa del resto 6.I y de Mn 14.000. Este producto es amorfo y su temperatura de transición vítrea Tg es de 125°C.
- 40 amPASAa designa una composición a base de poliftalamida de tipo copoliamida coPA6.I/6.T, con 70% en masa del resto 6.I, y 25% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (Compañía Exxon), y 0,5% de estabilizador a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba). La temperatura de transición vítrea de esta composición amorfa es de 115°C.
- 45 coPE/EA/MAH significa un copolímero de etileno, acrilato etílico y anhídrido maleico, en proporción de masa 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), usada a modo de modificador del impacto. Su módulo de flexión es de aproximadamente 30 MPa según la norma ISO 178.
- 50 EPR1 designa un copolímero de etileno y propileno de carácter elastómero, funcionalizado con un grupo reactivo de función anhídrido (al 0,5-1% en masa), de MFI 9 (a 230°C, bajo 10 kg), de tipo Exxelor VA1801 de la Compañía Exxon, usada como modificador del impacto. Su módulo de flexión es de aproximadamente 10 MPa según la norma ISO 178.
- hdPE designa un polietileno de alta densidad, con una densidad de 0,962, una temperatura de fusión de 136°C, MFI a 190°C bajo 2,16 kg de 0,6.

ES 2 380 304 T3

hdPEf designa un polietileno de alta densidad funcionalizado con un grupo reactivo capaz de reaccionar con uno de los extremos de la cadena (u otras funciones reactivas) de la poliamida de densidad 0,960, de temperatura de fusión de 134°C, MFI a 190°C bajo 2,16 kg de 2.

5 Stab1 designa una mezcla de estabilizadores orgánicos formada por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes, y 0,2% de fosfita Irgafos 168 de la Compañía Ciba.

Stab Cu designa una mezcla de estabilizadores minerales a base de yoduro de cobre y de potasio de tipo Yoduro P201 (Compañía Ciba).

Plastificante designa la bencil-butil-sulfonamida (BBSA).

10 EVOH designa un copolímero de etileno alcohol vinílico, por ejemplo, Soarnol DC3203RB de la Compañía Nippon Gosei. La temperatura de fusión de esta composición es de 183°C.

EVOHim designa una composición a base de EVOH y de modificador del impacto de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (Compañía Exxon). La temperatura de fusión de esta composición es de 183°C.

EVOH100 designa un copolímero de etileno alcohol vinílico que contiene 24% de comonomero de etileno, fabricado por la Compañía Eval bajo el nombre Eval M100B. La temperatura de fusión de esta composición es de 194°C.

15 PVDFf designa una composición a base de PVDF funcionalizado con anhídrido maleico. La temperatura de fusión de esta composición es de 170°C

ETFE designa una composición a base de ETFE (copolímero de etileno y tetrafluoroetileno) conocida por la denominación EP7000, de la Compañía Daikin. La temperatura de fusión de esta composición es de 255°C

20 EFEP-C designa una composición conductora a base de EFEP (copolímero de etileno, tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno), conocida por la denominación RP5000AS, de la Compañía Daikin. La temperatura de fusión de esta composición es de 195°C

Adhesivo coPA designa una composición a base de 40% de copoliamida 6/12 (de proporción 70/30 en masa) de Mn 16.000, y 40% de copoliamida 6/12 (de proporción 70/30 en masa) de Mn 16.000.

25 Adhesivo PPg designa una composición a base de PP (polipropileno) injertado con anhídrido maleico, conocida bajo el nombre de Admer QF551A de la Compañía Mitsui.

Adhesivo PA610 + PA6 designa una composición a base de PA610 (de Mn 30.000 y que se ha definido anteriormente) y de 36% de PA6 (de Mn 28.000, que se ha definido anteriormente), y 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba).

30 Adhesivo PA612 + PA6 designa una composición a base de PA612 (de Mn 29.000, que se ha definido anteriormente) y 36% de PA6 (de Mn 28.000, que se ha definido anteriormente), y 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba)).

35 Adhesivo PA610 + PA12 designa una composición a base de PA610 (de Mn 30.000, que se ha definido anteriormente) y 36% de PA12 (de Mn 35.000, que se ha definido anteriormente), y 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba)).

40 Adhesivo PA6 + PA12 + imod. Designa una composición a base de 40% de PA6 (de Mn 28.000, que se ha definido anteriormente), 40% de PA12 (de Mn 35.000, que se ha definido anteriormente) y 20% de EPR funcionalizado Exxelor VA1801 (Compañía Exxon), y 1,2% de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba)).

45 Adhesivo PA610 + PA6 + imod. Designa una composición a base de 40% de PA6.10 (de Mn 30.000, que se ha definido anteriormente), 40% de PA6 (de Mn 28.000, que se ha definido anteriormente) y 20% de modificador de impacto de tipo etileno/acrilato etílico/anhídrido en proporción de masa 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2,16 kg), y 1,2 % de estabilizadores orgánicos (formados por 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la Compañía Great Lakes), 0,2% de fosfita (Irgafos 168 de la Compañía Ciba), 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la Compañía Ciba)).

Ejemplo de fabricación de estructuras multicapa: el caso de los tubos

50 Los tubos multicapa se fabrican por coextrusión. Se utiliza una línea industrial de extrusión multicapa McNeil, equipada con 5 extrusoras conectadas a un cabezal de extrusión multicapa de mandriles en espiral.

ES 2 380 304 T3

Los tornillos utilizados son monotornillos de extrusión con perfiles adaptados a las poliamidas. Además de las 5 extrusoras y del cabezal de extrusión multicapa, la línea de extrusión contiene:

- 5 • un conjunto de hilera-punzón, situado en el extremo del cabezal de coextrusión; el diámetro interior de la hilera y el diámetro exterior del punzón se seleccionan en función de la estructura que se va a realizar y de los materiales que la componen, así como de las dimensiones del tubo y de la velocidad de la línea;
 - un recipiente al vacío con un nivel de depresión regulable. En el recipiente circula agua que se mantiene en general a 20°C, en la cual se sumerge un calibre que permite conformar el tubo en sus dimensiones finales. El diámetro del calibre está adaptado a las dimensiones del tubo que se va a realizar, típicamente de 8,5 a 10 mm para un tubo con un diámetro exterior de 8 mm y un grosor de 1 mm;
- 10 • una sucesión de recipientes de refrigeración en los que el agua se mantiene aproximadamente a 20°C, que permiten refrigerar el tubo a lo largo del recorrido desde el cabezal hasta el banco de estirado;
 - un medidor de diámetro;
 - un banco de estirado.

15 La configuración de 5 extrusoras se utiliza para fabricar tubos que tienen de 2 a 5 capas. En el caso de estructuras en las que el número de capas es inferior a 5, se alimentan entonces múltiples extrusoras con el mismo material.

En el caso de estructuras que constan de 6 capas, se conecta una extrusora suplementaria y se agrega un mandril en espiral al cabezal existente, con el fin de fabricar la capa interna, en contacto con el líquido.

20 Antes de los ensayos, con el fin de asegurar las mejores propiedades del tubo y una correcta calidad de extrusión, se verifica que los materiales extruidos tengan un nivel de humedad residual antes de la extrusión menor que 0,08%. En caso contrario, se procede a una etapa suplementaria de secado del material antes del ensayo, generalmente en un secador al vacío durante una noche a 80°C.

Se hará referencia al Anexo 4, que presenta de forma detallada los parámetros de extrusión utilizados para los Ejemplos 33 (5 capas), 18 (4 capas) y 2 (3 capas) del Anexo 1, para la fabricación de tubos con un diámetro exterior de 8 mm con un diámetro interior de 6 mm, es decir, un grosor de 1 mm.

25 Para estos tres ejemplos particulares, así como para todos los demás, los tubos, que responden a las características descritas en la presente solicitud de patente, han sido retirados, tras la estabilización de los parámetros de extrusión, y las dimensiones de los tubos revisados no han evolucionado con el tiempo. El diámetro se controla con un medidor de diámetro láser instalado en el extremo de la línea.

Por lo general, la velocidad típica de la línea es de 20 m/min. Generalmente, varía entre 5 y 100 m/min.

30 La velocidad de tornillo de las extrusoras depende del grosor de la capa y del diámetro del tornillo, tal como es conocido por el experto en la técnica.

De manera general, la temperatura de las extrusoras y de los instrumentos (cabezal y racor) se debe regular de forma que sea suficientemente mayor que la temperatura de fusión de las composiciones consideradas, de modo que éstas se mantengan en estado fundido, evitando que se solidifiquen y bloqueen la máquina.

35 Para las composiciones PA11, PA12, PA6, PA610, PA612, PA614, MXD6, EVOH, PVDF, amPASA se debe garantizar típicamente una temperatura de aproximadamente 240°C o hasta 260°C si el producto es especialmente viscoso. Para ello, se ajusta al menos una parte de las zonas de calentamiento de la máquina, en especial la parte siguiente al tornillo y de los instrumentos (cabezal de extrusión y racor) a 240°C aproximadamente, con el fin de obtener una temperatura de mezcla apropiada.

40 Para las composiciones a base de PA1210T, ETFE, es necesario trabajar a aproximadamente 270°C. Para las composiciones a base de PPA, PPAa, es preciso trabajar a aproximadamente 310°C. Para las composiciones a base de PPAb, se debe trabajar a aproximadamente 320°C.

45 Los ejemplos de estructuras multicapa realizados a partir del método "dry-blend" figuran en el Anexo 1. Se le puede ilustrar por el Ejemplo 83, que se puede comparar con el Ejemplo 53. En lugar de agregar la composición adhesiva 13 bajo la forma de una capa de adhesivo para adherir la capa "PA12-TL" sobre la capa "PPAb", se agrega esta composición adhesiva 13 en el interior de la capa "PA12-TL", lo que confiere a esta última la capacidad de adherirse sobre la capa "PPAb". Para ello, inmediatamente antes de fabricar el tubo multicapa, se mezcla el granulado de la composición "PA12-TL" con 20% de granulado de la composición adhesiva 13. Seguidamente, se introduce esta mezcla en la extrusora multicapa. Entonces, esta capa acumula las funciones de capa externa de resistencia (III) y de capa adhesiva (I).

50

Consideraciones relativas a las propiedades de determinadas estructuras

5 Las composiciones adhesivas en las que la poliamida predominante es una poliamida de tipo C_A ofrecen ciertas ventajas. Así, en los Ejemplos 56 y 69, la capa intermedia de adhesivo desempeña también la función de capa de barrera o semi-barrera (capa de tipo II o IV). De esta forma, en la comparación de las estructuras 52 y 57, la capa de "PA6a" se puede sustituir por una capa de adhesivo de grosor equivalente. Del mismo modo, una composición adhesiva (pegamento) en la que la poliamida predominante es una poliamida de tipo C_A (composiciones 12 a 14, 16 a 18) acumula al mismo tiempo el carácter de adhesivo y de capa de barrera (las capas de barrera de tipo "PA6a", "PA6OyE", "PPAa" no se adhieren a las capas "resistentes" a base de poliamida C_C tales como "PA12-TL"). Por consiguiente, resulta interesante utilizar composiciones adhesivas en las que la poliamida predominante sea una poliamida de tipo C_A, y con grosores suficientemente importantes para favorecer el efecto de barrera o un refuerzo de este efecto.

10 Las estructuras de los Ejemplos 64 y 65 ilustran el refuerzo del rendimiento de permeabilidad (efecto de barrera aumentado), usando este tipo de composición adhesiva, en la que la poliamida predominante es una poliamida de tipo C_A y, en particular, de tipo barrera potenciado tal como una "PPA" o "MAXD.6".

15 Igualmente, se pueden observar importantes sinergias. Por ejemplo, el tubo multicapa 69 presenta, con respecto a sus controles, por una parte el tubo de material único "PA12-TL": contraejemplo 23 y, por otra parte, el tubo de material único de la composición adhesiva 13, ventajas en cuanto al impacto, en barrera, sin presentar por consiguiente inconvenientes de flexibilidad, resistencia al envejecimiento y de riesgo de pérdida de adhesión entre las capas. Los tubos multicapa 70 y 71 son igualmente muy interesantes, comparados con los tubos monocapa: contraejemplo 23 y las composiciones adhesivas 13 y 14, no solamente en relación con el impacto y la acción de barrera, sino también en cuanto al envejecimiento. El tubo del Ejemplo 60 muestra igualmente un perfil de propiedades interesante.

20 Entre los ejemplos figuran también estructuras multicapa en las que el adhesivo comprende a modo de poliamida predominante una poliamida de tipo C_C. La ventaja, en este caso, procede de la acumulación de las funciones de capa de adhesivo (capa de tipo I) y de capa de resistencia (capa de tipo III). Se conserva, en efecto, una gran parte de las propiedades de flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia al cloruro de cinc y al envejecimiento de una capa de resistencia de tipo III. Por lo tanto, es posible que un adhesivo de este tipo actúe como capa exterior.

25

ANEXO 1

	III	I	II					
1	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6a	Grososres 475/50/475 µm				
2	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy					
3	PA1210T-Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy					
4	PA1010Cu	Composición adhesiva 3	PA6Oy					
5	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6OyE					
6	PA11-TL	Composición adhesiva 2	PAS6OyE					
7	PA12-TL	Composición adhesiva 2	PA6OyE					
8	PA11Cu	Composición adhesiva 3	PA6OyE					
9	PA11Cu	Composición adhesiva 1	PS6OyE					
10	PA11Cu	Composición adhesiva 8	PA6OyE					
11	PA11Cu	Composición adhesiva 7	PA6OyE					
12	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PPAa					
13	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PPAb					
14	PA1210T-Cu	Composición adhesiva 2	PPAb					
	III	I	II					
15	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PPAa	grososres 425/50/100/425 µm				
16	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PPAb					

17	PA11Cu	Composición adhesiva 2	ampASAAa	PA6OyE			
18	PA11Cu	Composición adhesiva 2	EVOH	PS6OyE			
19	PA11Cu	Composición adhesiva 9	EVOH	PA6OyE			
20	PA11Cu	Composición adhesiva 2	EVOHim	PA6OyE			
	III	I	II	I			
21	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy	Composición adhesiva 2	grosos 475/50/325/150 µm		
	III	I	II	I	III		
22	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy	Composición adhesiva 2	PA11-TL	grosos 225/50/450/50/225 µm	
23	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PPAb	Composición adhesiva 2	PA11-TL	grosos 390/50/120/50/390 µm	
24	PA11Cu	Composición adhesiva 2	ampASAAa	Composición adhesiva 2	PA11-TL		
25	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy	Composición adhesiva 2	PA1210T-TL		
	III	I	II	II	I	III	
26	PA11Cu	Composición adhesiva 2	EVOH	PA6OyE	Composición adhesiva 2	PA11-TL	grosos 225/50/100/350/50/225 µm
	III	III	I	II			
27	PA11Cu	PA11 Impacto	Composición adhesiva 2	PA6Oy	grosos 375/50/50/425 µm		
	III	I	II	II			
28	PA11Cu	Composición adhesiva 2	PA6Oy	PA6a	grosos 425/50/375/50 µm		

29	III	PA11 Impacto	I	Composición adhesiva 2	II	PA6Oy	grosos 425/50/425 µm				
30		PA11 Impacto		Composición adhesiva 2		PA6OyE					
31	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 8		grosor 500/500 µm					
32	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 8	III	PA11-TL	grosor 250/500/250 µm				
33	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 2	II	EVOH	Composición adhesiva 2	III	PA11-TL		
34	PA12-Cu			Composición adhesiva 2	EVOH		Composición adhesiva 2	PA11-TL			
35	PA11 Impacto			Composición adhesiva 2	EVOH		Composición adhesiva 2	PA11 Impacto-TL			
36	PA11Cu			Composición adhesiva 2	EVOHim		Composición adhesiva 2	PA11-TL			
37	PA11Cu			Composición adhesiva 2	EVOHim		Composición adhesiva 2	PA11-CondTL			
38	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 2	II			III			
				Composición adhesiva 2	EVOH		Composición adhesiva 2	PA11 Impacto		PA11-CondTL	grosor 400/50/100/50/325/75 µm
39	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 2	II	PVDFf	Composición adhesiva 2	II	PA6OyE		grosor 400/50/100/50/400 µm
40	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 2	II						
41	III	PA11Cu	I	Composición adhesiva 2	PVDFf		Composición adhesiva 2	PA6OyE			grosor 400/50/100/50/400 µm
42	PA11Cu			Composición adhesiva 2	PVDFf		grosor 750/50/200 µm				
				Composición adhesiva 2	ETFE						

43	PA11Cu	Composición adhesiva 2	EFEP-C	grosor 750/50/50/100 µm pb 4 capas			
	I	II					
44	Composición adhesiva 8	PA6Oy		grosos 500/500 µm			
45	Composición adhesiva 5	PPAa		grosos 500/500 µm			
	I	II	I				
46	Composición adhesiva 2	PA6Oy	Composición adhesiva 2	grosos 250/500/250 µm			
47	Composición adhesiva 4	PA6Oy	Composición adhesiva 4				
48	Composición adhesiva 2	EVOH	Composición adhesiva 2				
	III	I	II	I			
49	Composición adhesiva 2	PVDFf		grosos 900/100 µm			
	I	II	I				
50	Composición adhesiva 2	PPAa	Composición adhesiva 2	grosos 250/500/250 µm			

51	III PA12-TL	I Composición adhesiva 13	II	IV					grososres 500/500 µm
52	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PA6a						grososres 500/100/400 µm
53	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PPAb						grososres 650/100/250 µm
54	PA12-TL	Composición adhesiva 13	MXD6hi						grososres 650/100/250 µm
55	PA12-TL	Composición adhesiva 13	EVOH	PA60yE					grososres 350/100/100/450 µm
56	PA12-TL	Composición adhesiva 13	EVOH	Comp. adhesiva 13					grososres 350/100/100/450 µm
57	PA12-TL	Composición adhesiva 13	EVOH	PA6a					grososres 350/100/100/450 µm
	III	I	II	I			III		
58	PA12-TL	Composición adhesiva 13	EVOH	Comp. adhesiva 13	PA12-TL				grososres 250/200/100/200/250 µm
59	PA12-TL	Composición adhesiva 12	EVOH	Comp. adhesiva 12	PA12-TL				grososres 250/200/100/200/250 µm
60	PA11Cu	Composición adhesiva 12	EVOH	Comp. adhesiva 12	PA11-TL				grososres 250/200/100/200/250 µm
61	PA11-TL	Composición adhesiva 12	EVOH100	Comp. adhesiva 12	PA11-TL				grososres 150/300/100/300/150 µm
62	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PPA	Comp. adhesiva 13	PA12-TL				grososres 250/150/200/150/250 µm
	III	I	II	I	II / IV				
63	PA12-TL	Composición adhesiva 13	EVOH	Comp. adhesiva 13	PPAb				grososres 250/200/100/300/150 µm
	III	I / II	II	I / II	III				
64	PA12-TL	Composición adhesiva 17	EVOH	Comp. adhesiva 17	PA12-TL				grososres 350/100/100/100/350 µm
65	PA12-TL	Composición adhesiva 18	EVOH	Comp. adhesiva 18	PA12-TL				grososres 350/100/100/100/350 µm
	III	I / II							
66	PA12-TL	Composición adhesiva 16							grososres 650/350 µm
	III	I	IV	III					
67	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PA6a	PPAb					grososres 250/100/400/250 µm
	III	I	III	IV					
68	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PPAb	PA6a					grososres 250/100/250/400 µm
	III	I / II	III						
69	PA12-TL	Composición adhesiva 13	PA12-TL						grososres 250/500/250 µm
70	PA11 Imp.-TL	Composición adhesiva 13	PA11 Imp.-TL						grososres 250/500/250 µm
71	PA11 Imp.-TL	Composición adhesiva 14	PA11 Imp.-TL						grososres 250/500/250 µm
	III	I	II	I	III				
72	PA11pl	Composición adhesiva 13	EVOH	Comp. adhesiva 13	PA11-C				grososres 250/200/100/200/250 µm
	III / I	II	IV						

73	Composición adhesiva 11	PA6a					grososres 500/500 µm
74	Composición adhesiva 11	PPAb					grososres 750/250 µm
75	Composición adhesiva 11	EVOH	PA6OyE				grososres 450/100/450 µm
	III / I	II	III / I				
76	Composición adhesiva 11	EVOH	Composición adhesiva 11				grososres 450/100/450 µm
	III / I	II	IV / I				
77	Composición adhesiva 11	EVOH	Composición adhesiva 13				grososres 450/100/450 µm
78	Composición adhesiva 11	PPA	Composición adhesiva 13				grososres 400/200/400 µm
	III / I	II	II / IV	III			
79	Composición adhesiva 11	EVOH	MXD6hi	Composición adhesiva 11			grososres 400/100/100/400 µm
	III / I	II	III / I				
80	Composición adhesiva 11	PA6pl	Composición adhesiva 11				grososres 250/500/250 µm
	III / I	IV	II	IV	III / I		
81	Composición adhesiva 11	PA6pl	EVOH	PA6pl	Composición adhesiva 11		grososres 250/200/100/200/250 µm
"dry-blend"							
		III + I		II			
82	Composición 19 = PA12-TL + 20% Comp. adhesiva 1			PPAb			grososres 750/250 µm
83	Composición 20 = PA12-TL + 20% Comp. adhesiva 13			PPAb			grososres 750/250 µm
	III	I	II	I	III		
84	PA12-TL	Composición 21 = PA6b + 20% Comp. adhesiva 1	EVOH	Composición 21	PA12-TL		grososres 250/200/100/200/250 µm
	III	I + II					
85	PA12-TL	Composición 22 = PPAa + 20% Comp. adhesiva 1					
86	PA12-TL	Composición 23 = PPAa + 20% Comp. adhesiva 11					

ES 2 380 304 T3

ANEXO 2

Evaluación de las estructuras según la invención

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	TB,>80	B,>30	B+	0	0	38	AB>250	AB	190	TM	B+	nc
2	TB,>80	B,>30	B	0	37	73	TB>1000	B+	35	M	B	nc
3	TB,>80	B,>30	B	0	nc	nc	B>500	B++	<30	M	B	nc
4	nc	nc	B	0	nc	nc	B>500	nc	nc	M	B	nc
5	TB,>80	B,>30	B+	0	0	27	B>1000	B	55	M	B+	nc
6	TB,>80	B,>30	B+	0	0	30	AB>250	B	55	M	B+	nc
7	TB,>80	B,>30	B	0	33	60	AB>250	B	60	M	B+	nc
8	B,>60	AB,>25	B	0	0	60	TB>1000	B	57	M	B+	nc
9	TB,>80	B,>30	B+	0	0	33	TB>1000	B	57	M	B+	nc
10	B,>60	B,>30	B	0	0	60	TB>1000	B	52	M	B+	nc
11	B,>60	B,>30	B	0	0	50	TB>1000	B	54	M	B+	nc
12	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
13	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
14	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
15	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
16	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
17	B,>60	AB,>25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
18	TB,>80	B,>30	TB	0	0	3	AB>250	TB	<10	M	B	nc
19	B,>60	AB,>25	TB	0	0	nc	nc	nc	nc	Nc	nc	nc
20	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	AB>250	TB	<10	M	B+	nc
21	TB,>80	B,>30	B	0	nc	nc	B>500	B+	45	AB	B	nc
22	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	TB>1000	B+	41	TB	B	nc
23	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	TB>1000	TB	<30	TB	AB	nc
24	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	TB>1000	TB	<30	TB	AB	nc
25	TB,>80	B,>30	B	0	nc	nc	B>500	B++	<30	TB	AB	nc
26	TB,>80	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	TB	<10	TB	B+	nc
27	TB,>80	B,>30	TB	0	5	50	TB>1000	B+	35	M	B	nc
28	TB,>80	B,>30	B+	0	0	50	B>500	B+	37	TM	B	nc
29	TB,>80	B,>30	B+	0	30	70	TB>1000	B+	41	M	B	nc
30	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	TB>1000	B	59	M	B+	nc
31	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	TB>1000	AB	110	AB	nc	nc
32	B,>60	B,>30	B	0	nc	nc	TB>1000	AB	116	TB	nc	nc
33	TB,>80	B,>30	B+	0	0	3	AB>250	TB	<10	TB	B	nc
34	TB,>80	B,>30	B	0	0	90	AB>250	TB	<10	TB	B	nc
35	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	B>500	TB	<10	TB	B	nc
36	TB,>80	B,>30	TB	0	0	0	AB>250	TB	<10	TB	B+	non
37	TB,>80	B,>30	B	0	nc	nc	AB>250	TB	<10	Nc	nc	oui
38	TB,>80	B,>30	B+	0	0	nc	AB>250	TB	<10	Nc	nc	oui
39	AB,>30	AB,>25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<20	Nc	nc	nc
40	AB,>30	AB,>25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<20	Nc	nc	nc
41	AB,>30	AB,>25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
42	AB,>30	AB,>25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
43	AB,>30	AB,>25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
44	B,>60	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	31	M	nc	nc
45	B,>60	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<30	AB	nc	nc
46	TB,>80	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	31	AB	nc	nc
47	B,>60	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	39	AB	nc	nc
48	TB,>80	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	TB	<10	AB	nc	nc
49	AB,>30	B,>30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<20	TB	Nc	nc

ES 2 380 304 T3

50	B,>60	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<30	AB	Nc	nc
51	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	Nc	nc	TM	TB	Nc
52	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	AB	190	TM	B+	nc
53	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	Nc
54	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<20	Nc	AB	Nc
55	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B	Nc
56	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B+	Nc
57	B,>60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B	Nc
58	B,>60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB	<10	TB	B+	Nc
59	B,>60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB	<10	TB	B+	Nc
60	B,>60	B, >30	B+	0	0	nc	AB>250	TB	<10	TB	B+	Nc
61	B,>60	B, >30	B+	0	Nc	nc	Nc	TB+	<3	TB	B+	Nc
62	B,>60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	B++	<30	TB	B	Nc
63	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	TB+	<3	AB	AB	Nc
64	AB,>30	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB+	<3	TN	AB	Nc
65	AB,>30	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB+	<3	TB	AB	Nc
66	AB,>30	B, >30	B	0	Nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	Nc
67	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	AB	AB	Nc
68	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	TM	AB	Nc
69	B,>60	B, >30	TB	0	0	nc	Nc	AB	215	TB	TB	Nc
70	B,>60	B, >30	TB	0	0	0	Nc	AB	Nc	TB	B+	Nc
71	B,>60	B, >30	TB	0	0	0	TB >1000	AB	Nc	TB	B+	Nc
72	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
73	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	AB	185	TM	B+	Nc
74	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
75	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TM	B	Nc
76	B,>60	B, >30	B+	0	0	nc	nc	TB	<10	TB	B+	Nc
77	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TM	B+	Nc

78	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	TM	AB	Nc
79	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB+	<3	TB	AB	Nc
80	B,>60	B, >30	TB	0	0	nc	nc	AB	160	TB	B+	Nc
81	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
82	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
83	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
84	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
85	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B+	<50	AB	B	Nc
86	B,>60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	AB	B	Nc

ES 2 380 304 T3

ANEXO 3

Evaluación de las estructuras de los contraejemplos:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	TB,>80	TM, 3	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
2	B, >60	TM, 3	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
3	M, 27	M, 13	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
4	M, 28	M, 16	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
5	AB, 32	M, 19	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
6	M, 23	M, 20	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
7	M, 20	M, 12	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
8	M, 27	M, 15	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
9	AB, 33	M, 16	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
10	M, 12	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
11	TM, <5	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
12	M, 20	M, 13	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
13	AB, 55	TM, 0	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
14	TM, <5	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
15	M, 30	nc	nc	nc	nc	nc	nc	M	220	nc	Nc
16	nc	nc	Nc	nc	nc	nc	nc	M	235	nc	Nc
17	nc	nc	Nc	nc	nc	nc	TM <50	nc	nc	TM	Nc
18	nc	nc	Nc	nc	nc	nc	TM <50	nc	nc	nc	Nc
19	nc	nc	TM	100	100	100	nc	nc	nc	nc	Nc
20	nc	nc	M	80	100	100	nc	nc	nc	nc	Nc
21	TM, <5	nc	Nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
22	TM, <5	nc	Nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
23	-	-	B+	0	7	53	M <250	M	350	TB	TB
24	M>10,<20	TM,<5	B+	0	100	100	nc	nc	nc	AB	AB
25	M>10,<20	TM,<5	B+	0	100	100	nc	nc	nc	AB	AB

ES 2 380 304 T3

ANEXO 4

Ejemplos anexo 2 nº	33	18	2
	5 capas	4 capas	3 capas
Extrusora 1 interna	PA11-TL	PA6OyE	PA6Oy
21°C	180	200	200
22°C	200	220	220
23°C	220	240	240
24°C	230	240	240
25°C	240	240	240
26°C	240	240	240
27°C	240	240	240
Rotación tornillo rpm	28,3	35	28,3
Par %	38	24	28
Presión bar	299	142	194
Extrusora 2	Comp. adhesiva 2	EVOH	PA6Oy
21°C	170	200	200
22°C	190	220	220
23°C	210	240	240
24°C	240	240	240
25°C	240	240	240
Rotación tornillo rpm	17	32,5	30,3
Par %	33	28	18
Presión bar	73	83	81
Extrusora 3	EVOH	PA11Cu	PA11Cu
21°C	170	190	200
22°C	190	210	220
23°C	210	230	240
24°C	230	240	250
25°C	240	240	250
26°C	240	240	250
27°C	240	240	250
Rotación tornillo rpm	9,6	28,6	32,3
Par %	40	40	32
Presión bar	97	281	100
Extrusora 4	Comp. adhesiva 2	Comp. adhesiva 2	Comp. adhesiva 2
21°C	190	190	200
22°C	220	210	220
23°C	230	230	240
24°C	240	260	250
25°C	240	260	270
Rotación tornillo rpm	27	12,4	12,1
Par %	7	28	15
Presión bar	22	85	84
Extrusora 5 externa	PA11Cu	PA11Cu	PA11Cu
21°C	170	190	200
22°C	200	210	220
23°C	220	220	240
24°C	240	230	250
25°C	240	240	250
26°C	240	240	250
27°C	240	240	250
Rotación tornillo rpm	37,3	38,3	32,8
Par %	30	38	28
Presión bar	74	287	98
Cabezal de coextrusión			
Temp. °C	240	260	260
Instrumental			
21°C	240	260	260

ES 2 380 304 T3

22°C	240	260	260
23°C	230	260	260
Calibración			
Diámetro calibre mm	9	8,85	9,5
Caudal descarga L/H	36	36	44
Distancia calibre-hilera mm	60	35	30
Depresión mbar	100	80	50
Línea			
Velocidad de línea m/min	20	20	20

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende:
 - al menos una poliamida designada A, que presenta un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_A , comprendido entre 4 y 8,5, convenientemente entre 4 y 7;
- 5 – al menos una poliamida designada B, que presenta una temperatura de fusión mayor o igual a 180°C y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_B , comprendido entre 7 y 10, convenientemente entre 7,5 y 9,5;
- al menos una poliamida designada C, que presenta un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, denominado C_C , comprendido entre 9 y 18, convenientemente entre 10 y 18;
- 10 al menos 50% en peso de dicha composición está formada por una o múltiples poliamidas seleccionadas entre las poliamidas A, B y C,

 la media ponderada de masa de las entalpías de fusión de estas poliamidas, en el marco de la citada composición, es mayor que 25 J/g (DSC), en donde las entalpías de fusión de estas poliamidas se miden de acuerdo con la norma ISO 11.357,
- 15 el número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno de las poliamidas A, B y C responde, además, a la inequación estricta siguiente: $C_A < C_B < C_C$.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la diferencia entre los números medios de átomos de carbono por átomo de nitrógeno ($C_B - C_A$) y/o ($C_C - C_B$) está comprendida entre 1 y 4 y, preferentemente, entre 2 y 3.
- 20 3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que cada una de las poliamidas A, B y C tiene una entalpia de fusión mayor que 25 J/g (DSC).
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que comprende de 34 a 84% en peso de poliamida B con respecto al peso total de las poliamidas presentes en dicha composición, preferentemente entre 50 y 76%.
- 25 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la temperatura de fusión de la poliamida A es mayor o igual a 210°C, y la temperatura de fusión de la poliamida C es menor que 200°C.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la poliamida A se selecciona entre PA6, PA4.6 y PA6.6; la poliamida B se selecciona entre PA6.10 y PA6.12, preferentemente PA 6.10, y la poliamida C se selecciona entre PA10.10, PA11, PA12, PA10.12 y PA6.18.
- 30 7. Uso de la composición adhesiva definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la fabricación de estructuras destinadas al transporte o al almacenamiento de un líquido.
8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que el líquido se selecciona entre un aceite, un líquido de frenos, un líquido de refrigeración, una solución de urea, un hidrocarburo, un gasóleo, una gasolina, una gasolina alcoholizada y un biocarburante.
- 35 9. Estructura que comprende al menos dos capas, en donde una de las dos capas, denominada cada adhesiva (I), está formada por una composición adhesiva tal como la que se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Estructura según la reivindicación 9, caracterizada por que la segunda capa, llamada capa de barrera (II), está formada por una composición que comprende polímeros de barrera para los biocarburantes, seleccionados preferentemente entre EVOH, poliamida A y sus mezclas.
- 40 11. Estructura según las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada por que la estructura comprende al menos una tercera capa, la llamada capa de resistencia (III), formada por una composición que comprende poliamida C, en donde la poliamida C se selecciona preferentemente entre PA11, PA12, PA10.10, PA10.12, PA12/10.T y sus mezclas, en donde la capa adhesiva (I) se dispone entre dicha capa de resistencia (III) y la capa de barrera (II) y se adhieren entre sí a través de sus correspondientes zonas de contacto.
- 45 12. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que comprende, en el orden siguiente:

- una tercera capa, llamada capa de resistencia (III), formada por una composición que comprende poliamida C,
- la capa adhesiva (I),
- una segunda capa, llamada capa de barrera (II), formada por una composición que comprende EVOH, y

5 - una cuarta capa (IV) formada por una composición que comprende poliamida A,

en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus correspondientes zonas de contacto.

13. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que comprende las cinco capas sucesivas siguientes:

- una capa de resistencia (III), formada por una composición que comprende poliamida C,
- 10 - la capa adhesiva (I),
- una capa de barrera (II), formada por una composición que comprende EVOH,
- una capa adhesiva (I) adicional, y
- una capa de resistencia (III), formada por una composición que comprende poliamida C,

en donde las capas se adhieren entre sí a través de sus correspondientes zonas de contacto.

15 14. Estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizada por que se presenta en forma de tubo, recipiente, película o placa.

15. Uso de una estructura tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, para el transporte y el almacenamiento de líquidos.

20 16. Uso según la reivindicación 15, caracterizado por que el líquido se selecciona entre un aceite, un líquido de frenos, una solución de urea, un líquido de refrigeración a base de glicol, carburantes y, en particular, biogasolinas.