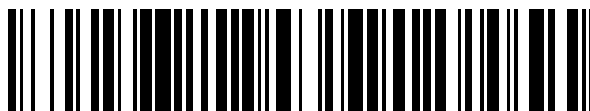


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 671**

51 Int. Cl.:
F16L 11/127 (2006.01)
B60K 15/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05823876 .7**
96 Fecha de presentación: **19.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1828657**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Tubo multicapa basado en poliamida para transferir fluidos**

30 Prioridad:
21.12.2004 FR 0413633
26.01.2005 US 647280 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

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

72 Inventor/es:
BELLET, Gaëlle;
AMOUROUX, Nicolas y
PERY, Frédérique

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 671 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tubo multicapa basado en poliamida para transferir fluidos.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a tubos basados en poliamida para transferir fluidos.

5 Como ejemplo de tubos para transferir fluidos, se puede hacer mención de tubos para gasolina, y en particular para transportar gasolina desde el tanque hasta el motor de los vehículos a motor. Como otros ejemplos de transferencia de fluidos, se puede hacer mención de los fluidos usados en pilas de combustible, sistemas basados en CO₂ para
 10 aire de refrigeración y acondicionado, sistemas hidráulicos, circuitos de refrigeración, sistemas de aire acondicionado y transferencia de energía de presión media. La invención también se refiere a mangueras de frenos de aire para aire comprimido. Son útiles para entregar aire comprimido a equipos, máquinas herramienta, diversos dispositivos y también para circuitos de freno en vehículos de alta potencia.

15 Por razones de seguridad y de protección del medioambiente, los fabricantes de vehículos a motor requieren que estos tubos tengan propiedades mecánicas tales como resistencia al estallido y flexibilidad, junto con buena resistencia al impacto a temperatura fría (-40°C) así como resistencia a alta temperatura (125°C), y también muy baja permeabilidad a los hidrocarburos y a sus aditivos, particularmente alcoholes tales como metanol y etanol. Estos tubos deben tener también buena resistencia a los combustibles y aceites de lubricación para el motor. Estos tubos se fabrican coextruyendo las diversas capas usando técnicas estándar para termoplásticos.

La invención es particularmente útil para transportar gasolina.

Técnica anterior y problema técnico

20 Entre las características de la memoria descriptiva para estos tubos de gasolina, cinco son particularmente difíciles de obtener conjuntamente de una manera sencilla:

- resistencia al impacto a temperatura fría (-40°C) - el tubo no se rompe;
- resistencia al combustible;
- resistencia a alta temperatura (125°C);
- 25 - muy baja permeabilidad a la gasolina;
- buena estabilidad dimensional del tubo en el uso con la gasolina.

En tubos multicapas de diversas estructuras, la resistencia al impacto a temperatura fría sigue siendo impredecible antes de haber llevado a cabo los ensayos estandarizados para resistencia al impacto a temperatura fría.

30 Se conocen tubos basados en poliamidas y EVOH para la transferencia de gasolina de la solicitud de patente europea **EP 0 731 308** o **EP 1 314 758**, **EP 1 496 299**. Estos tubos pueden tener una estructura de cuatro capas que comprende, respectivamente, una capa exterior de PA 12, una capa ligante, que es una poliolefina injertada, una capa de EVOH y una capa interior en contacto con la gasolina, que comprende una mezcla de una poliamida y una poliolefina que tiene una matriz de poliamida.

35 La patente **EP 458 833** describe un tubo de tres capas que comprende, respectivamente, una capa exterior de PA 12, una capa ligante que es una poliolefina injertada, y una capa interior de EVOH en contacto con la gasolina.

Las patentes **EP 428 834** y **EP 470 606** describen un tubo de cinco capas que comprende, respectivamente, una capa exterior de PA 12, una capa ligante que es una poliolefina injertada, una capa de PA 6, una capa de EVOH y una capa interior de PA 6 en contacto con la gasolina.

40 La patente de EE.UU. **5 038 833** describe un tubo de tres capas que comprende, respectivamente, una capa exterior de PA 12, una capa de EVOH y una capa interior de PA 12 en contacto con la gasolina.

La solicitud de patente **EP 1 036 967** describe un tubo multicapas basado en poliamida que comprende, en su dirección radial desde el interior hacia fuera:

- 45 - una capa interior hecha de una poliamida o de una mezcla de poliamida-poliolefina con una matriz de poliamida. Esta capa interior contiene una carga dispersa de negro de humo conductora de la electricidad que produce una resistividad superficial menor que 10⁶ Ω.
- una capa intermedia hecha de una poliamida o de una mezcla de poliamida-poliolefina con una matriz de poliamida. Esta capa no contiene ningún negro de humo conductor de la electricidad ni ninguna cantidad conductora de la electricidad significativa de negro de humo.

- una capa ligante,
- una capa exterior de poliamida,

siendo las capas sucesivas y adherentes unas a otras en sus respectivas zonas de contacto.

5 La solicitud de patente **EP 1 036 968** describe un tubo multicapas basado en poliamida que comprende, en su dirección radial desde el interior hacia fuera:

- una primera capa (1) hecha de un compuesto de una poliamida P_1 y una poliolefina PO_1 con una matriz de poliamida o de una primera capa hecha de una poliamida P_1 ,
- una capa (2 bis) hecha de EVOH,
- una capa (2) hecha de una copoliamida,
- 10 - una capa (3) hecha de una poliamida P_3 ;

P_1 y P_3 pueden ser idénticas o diferentes, siendo las capas (1), (2 bis), (2) y (3) sucesivas y adherentes unas a otras en sus respectivas zonas de contacto.

La solicitud de patente **EP 1 162 061** describe un tubo multicapas que comprende, en su dirección radial desde el interior hacia fuera:

- 15 - una capa hecha de PA 6,
- una capa hecha de EVOH,
- una capa hecha bien de una copoliamida 6/12 que tiene de 55% a 80% en peso de caprolactama, o bien una poliamida 6.10 o 6.12, o también una mezcla de PA6 y PA 12,
- una capa hecha de PA 12.

20 La solicitud de patente **EP 1 331 091** describe un tubo basado en poliamida que comprende:

- una primera capa (1) interior hecha de una mezcla de una poliamida P_1 y una poliolefina PO_1 con una matriz de poliamida P_1 ,
- opcionalmente una capa (2 bis) hecha de EVOH,
- 25 - una capa (2) hecha de una mezcla de copoliamidas 6/12, una que contiene en peso más unidades de 6 que unidades de 12 y la otra que contiene más unidades de 12 que unidades de +,
- una capa exterior (3) hecha de una poliamida P_3 ,

P_1 y P_3 pueden ser idénticas o diferentes, siendo las capas (1), (2 bis), (2) y (3) sucesivas y adherentes unas a otras en sus respectivas zonas de contacto.

30 La patente **EP 1 243 831** describe un tubo para transferir fluidos, en particular gasolina. Este comprende, respectivamente, una capa exterior de poliamida, una capa ligante de copoliamida, una capa de EVOH, otra capa ligante de copoliamida y una capa interior de poliamida en contacto con la gasolina.

Se ha encontrado ahora que, en los tubos anteriores que comprenden, desde el interior hacia fuera, una capa de poliamida, una capa ligante, opcionalmente una capa de EVOH y una o varias otras capas sometidas a impactos u otras tensiones mecánicas similares, podrían aparecer grietas y propagarse por toda la estructura. También se descubrieron problemas de adhesión en las interfaces con la capa ligante en esos mismos tubos después de un envejecimiento.

Se descubrió que si la capa ligante entre la capa de poliamida y la capa de EVOH eventual fuera modificada añadiendo a ella suficiente cantidad de un modificador de impacto, entonces, durante el impacto, podría haber un inicio de grieta en la capa de EVOH pero la grieta se detendría en la interfaz entre la capa de EVOH y la capa ligante modificada al impacto. Esto hace a la estructura resistente a los impactos. También se encontró que la adición del modificador de impacto en la capa ligante ayuda a mejorar la adhesión entre las capas cuando se mide después de un envejecimiento en aire.

Breve descripción de la invención

45 La presente invención se refiere a un tubo multicapas que comprende, en su dirección radial desde el exterior hacia dentro:

una capa (1) exterior hecha de poliamida,

una capa (2) ligante que comprende en peso:

5 1 a 50% de un modificador de impacto elegido de elastómeros y polietilenos de muy baja densidad, estando dicho modificador de impacto completa o parcialmente funcionalizado, por 99 a al menos 50% de una copoliamida 6/12 respectivamente,

opcionalmente una capa (3) de EVOH,

opcionalmente una capa ligante (si no hay capa (3), esta capa ligante eventual no se usa)

una capa (4) interior hecha de PA 12, PA 6 o un compuesto de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 y una fase de poliiolefina dispersa,

10 siendo las capas sucesivas y adherentes unas a otras en sus respectivas zonas de contacto. La capa interior es la capa en contacto con el fluido a ser transferido.

Según una realización de la invención, la capa (4) interior contiene un material conductor de la electricidad, que produce una resistividad superficial menor que $10^6 \Omega$.

15 Según otra realización de la invención, la capa (4) interior no contiene esencialmente un material conductor de la electricidad y el tubo incluye una capa (4a) que se adhiere a la capa (4), esta capa está hecha de poliamida y contiene adicionalmente un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial menor que $10^6 \Omega$. Esta capa (4a) se convierte en la capa interior.

20 La capa (4) o (4a) o las capas (4) y (4a) pueden contener un plastificante. Los plastificantes, a modo de ejemplo, se describen en un párrafo posterior. Ventajosamente, es BBSA. Ventajosamente, la proporción es 6 a 10% en peso (preferiblemente 8%) de todos los componentes de dicha capa (sin incluir el material conductor, si hubiera alguno).

Estos tubos pueden tener un diámetro exterior de 6 a 110 mm y un grosor de alrededor de 0,5 a 5 mm.

Ventajosamente, el tubo para gasolina acorde con la invención tiene un diámetro exterior que varía de 6 a 12 mm y un grosor total de 0,8 mm a 2,5 mm. El grosor de la capa (1) exterior representa 25 a 60% del grosor total del tubo.

25 El tubo de la presente invención tiene una permeabilidad muy baja a la gasolina, particularmente a los hidrocarburos y sus aditivos, particularmente alcoholes tales como metanol y etanol, o si no éteres tales como MTBE o ETBE. Estos tubos también exhiben buena resistencia al combustible y aceites de lubricación para el motor.

Este tubo exhibe muy buenas propiedades mecánicas a baja o alta temperatura.

La invención también se refiere al uso de estos tubos para transportar gasolina.

Descripción detallada de la invención

30 **Con respecto a la poliamida de la capa (1) exterior**, se puede hacer mención de PA 11 y PA 12.

También se puede hacer mención de aquellas con la formulación X.Y/Z o 6.Y2/Z, en la que:

- X resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene 6 a 10 átomos de carbono,
- Y resulta de la condensación de un diácido carboxílico alifático que tiene 10 a 14 átomos de carbono,
- Y2 resulta de la condensación de un diácido carboxílico alifático que tiene 15 a 20 átomos de carbono,
- 35 • Z resulta de la condensación de al menos un monómero entre lactama, o ácido afa omega-aminocarboxílico, la unidad X1.Y1 en la que X1 resulta de la condensación de una diamina alifática e Y1 resulta de la condensación de un diácido carboxílico alifático,
- estando las relaciones de peso $z/(X+Y+Z)$ y $Z/(6+Y2+Z)$ comprendidas entre 0 y 15%. Se puede hacer mención de PA 6.10 (polímero que resulta de la condensación de hexametildiamina y ácido sebácico), PA 6.12 (polímero que resulta de la condensación de hexametildiamina y ácido dodecanodioico), PA-6,14 (que tiene unidades hexametildiamina y ácido C14), PA-6,18 (que tiene unidades hexametildiamina y ácido C18) y PA 10.10 (polímero que resulta de la condensación de 1,10-decanodiamina y ácido sebácico).

También se puede hacer mención de poliamida con formulaciones X/Y, Ar, en las que:

- Y resulta de la condensación de una diamina alifática que tiene 8 a 20 átomos de carbono,
- 45 • Ar resulta de la condensación de un diácido carboxílico aromático,

- X resulta de la condensación o bien del ácido aminoundecanoico $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$, o bien de lactama 12, o del aminoácido correspondiente bien a la unidad Y,x que resulta de la condensación de la diamina con un diácido carboxílico (x) que tiene 8 a 20 átomos de carbono o también la unidad Y,l que resulta de la condensación de la diamina con ácido isoftálico,
- 5
- X/Y,Ar puede significar por ejemplo:
 - 11/10T, que resulta de la condensación de ácido aminoundecanoico, 1,10-decanodiamina y ácido tereftálico,
 - 12/12T, que resulta de la condensación de lactama 12, 1,12-dodecanodiamina y ácido tereftálico,
 - 10,10/10,T que resulta de la condensación de ácido sebácico, 1,10-decanodiamina y ácido tereftálico,
- 10
- 10,l/10,T que resulta de la condensación de ácido isoftálico, 1,10-decanodiamina y ácido tereftálico.

La viscosidad inherente de la poliamida de la capa (1) exterior se puede elegir entre 1 y 2, y ventajosamente entre 1,2 y 1,8. La viscosidad inherente se mide a 20°C a una concentración de 5×10^{-3} g por cm^3 en *meta*-cresol. La poliamida de la capa (1) exterior puede contener 0 a 30 por ciento en peso de al menos un producto elegido entre los plastificantes, modificadores de impacto por 100 a 70% de poliamida respectivamente. Esta poliamida puede contener los aditivos típicos tales como estabilizantes UV, antioxidantes, retardantes de llama, etc.

La poliamida de la capa (1) exterior puede contener al menos un producto elegido entre los plastificantes, modificadores de impacto y poliamidas A2.

Con respecto a los plastificantes, estos se eligen entre derivados de bencenosulfonamida, tales como N-butilbencenosulfonamida (BBSA), etiltoluenosulfonamida o N-ciclohexil-toluenosulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tales como *para*-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo y *para*-hidroxibenzoato de 2-decilhexilo; ésteres o éteres de alcohol tetrahidrofurfúrico, como alcohol oligoetilenoxitetrahidrofurfúrico; ésteres de ácido cítrico y de ácido hidroximalónico, tales como oligoetilenoximalonato. También se puede hacer mención de parahidroxibenzoato de decilhexilo y parahidroxibenzoato de etilhexilo. Un plastificante particularmente preferido es N-butilbencenosulfonamida (BBSA).

Con respecto al modificador de impacto se puede hacer mención de, por ejemplo, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas, elastómeros EPR, EPDM, SBS y SEBS, que pueden ser injertados para facilitar su compatibilización con la poliamida, copolímeros hechos de bloques de poliamida y bloques de poliéter. Estos copolímeros que comprenden bloques de poliamida y bloques de poliéter son bien conocidos y también se designan bajo el nombre PEBA (poliéter bloque amida) y son comercializados por el Solicitante bajo el nombre registrado PEBAX®. También se puede hacer mención de elastómeros acrílicos, por ejemplo los del tipo NBR, HNBR, X-NBR. Las poliolefinas útiles como modificadores de impacto son por ejemplo los terpolímeros de etileno/(met)acrilato/anhídrido maleico o etileno/(met)acrilato/metacrilato de glicidilo. Son comercializados por el Solicitante bajo el nombre registrado Lotader®.

Con respecto a la poliamida A2, esta es una poliamida que no es idéntica a la poliamida de la capa (1) descrita anteriormente pero podría ser elegida en la misma familia. Se puede hacer mención de PA 11, PA 6 y PA 12. En una realización específica, es una poliamida que contiene un catalizador de policondensación tal como un ácido mineral u orgánico, por ejemplo ácido fosfórico. El catalizador se puede añadir a la poliamida después de su preparación usando cualquier procedimiento estándar o, de manera más sencilla, y esto se prefiere, ser el residuo del catalizador usado para la policondensación. Podrán ocurrir reacciones de polimerización y/o despolimerización significativamente durante la mezcla de la poliamida catalizada y la poliamida de la capa exterior. La concentración de catalizador en relación a la cantidad de poliamida catalizada puede estar comprendida entre 5 ppm y 15000 ppm de ácido fosfórico. La cantidad de catalizador puede ser hasta 3000 ppm, y ventajosamente entre 50 y 1000 ppm. La cantidad de catalizador puede alcanzar hasta 30000 ppm, y ventajosamente entre 50 y 1000 ppm. En el caso de otros catalizadores, por ejemplo ácido bórico, las cantidades serán diferentes y pueden ser elegidas usualmente de un modo correcto dependiendo de las técnicas usuales de condensación de poliamida.

La cantidad de plastificante se puede elegir (en peso) entre 0 y 15% (ventajosamente entre 4 y 8%), el modificador de impacto entre 0 y 20% (ventajosamente entre 5 y 15), la poliamida catalizada entre 0 y 20%, ventajosamente entre 10 y 20% (preferiblemente entre 12 y 17%), y el resto hasta 100% en poliamida de la capa exterior.

Ventajosamente la poliamida de la capa exterior es PA 12. Si se añade una poliamida catalizada a la poliamida de la capa exterior, entonces esta poliamida catalizada es ventajosamente PA 11.

Con respecto a la preparación de la composición de la capa exterior, se puede preparar mezclando en estado fundido los constituyentes usando las técnicas de proceso estándar características para materiales termoplásticos. La capa exterior también puede contener aditivos típicos usados en poliamidas tales como estabilizantes UV, antioxidantes, pigmentos y retardantes de llama.

Con respecto a la capa (2) ligante y el modificador de impacto, en primer lugar algunos elastómeros, se puede hacer mención de copolímeros de bloques SBS, SIS, SEBS y elastómeros de etileno/propileno (EPR) o etileno/propileno/dieno (EPDM). En cuanto a los polietilenos de muy baja densidad, pueden ser metalocenos con densidad elegida por ejemplo entre 0,860 y 0,900.

5 Ventajosamente, se usan elastómeros de etileno/propileno (EPR) o etileno/propileno/dieno (EPDM). La funcionalización se puede llevar a cabo por injerto o copolimerización ventajosamente con un ácido carboxílico insaturado. No estaría fuera del alcance de la invención usar un derivado funcional del ácido anterior. Son ejemplos de ácido carboxílico insaturado aquellos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, tales como ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de esos ácidos comprenden, por ejemplo, 10 anhídridos, derivados de éster, derivados de amida, derivados de imida y sales metálicas (tales como sales de metales alcalinos) de ácidos carboxílicos insaturados.

Con respecto a la capa (2) ligante y la copoliamida 6/12, es una copoliamida de caprolactama y lauril-lactama. Las relaciones de caprolactama y lauril-lactama pueden variar de 20% a 80% en la caprolactama para respectivamente 80% a 20% de lauril-lactama. Ventajosamente, es una mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12. Con respecto a la mezcla de copoliamidas 6/12, una que comprende en peso más unidades de 6 que unidades de 12 y la otra más unidades de 12 que unidades de 6, la copoliamida 6/12 resulta de la condensación de caprolactama con lauril-lactama. Es claro que "6" denota unidades derivadas de caprolactama y "12" denota unidades derivadas de lauril-lactama. No estaría fuera del alcance de la invención que la caprolactama fuera a ser reemplazada completa o parcialmente por ácido aminocaproico, y asimismo la lauril-lactama puede ser reemplazada por ácido aminododecanoico. Estas copoliamidas pueden incluir otras unidades, a condición de que las relaciones de las porciones de 6 y de 12 se respeten. 15 20

Ventajosamente, la copoliamida rica en 6 comprende 50 a 90% en peso de unidades de 6 por 50 a 10% de unidades de 12, respectivamente.

25 Ventajosamente, la copoliamida rica en 12 comprende 50 a 90% en peso de unidades de 12 por 50 a 10% de unidades de 6, respectivamente.

Con respecto a las proporciones de la copoliamida rica en 6 y de la copoliamida rica en 12, estas pueden ser, en peso, de 30/70 a 70/30, y preferiblemente 40/60 a 60/40.

Estas mezclas de copoliamidas también pueden incluir hasta 30 partes en peso de otras poliolefinas injertadas o (co)poliamidas por 100 partes de copoliamidas ricas en 6 y ricas en 12.

30 Estas copoliamidas tienen un punto de fusión (estándar DIN 53736 B) entre 60 y 200°C, y su viscosidad en disolución relativa puede estar entre 1,3 y 2,2 (estándar DIN 53727, disolvente *m*-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, 25°C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología de fusión es preferiblemente similar a la de los materiales de las capas adyacentes. Estos productos son fabricados por técnicas estándar para poliamidas. Se describen procedimientos en las patentes de EE.UU. 4 424 864, 4 483 975, 4 774 139, 5 459 230, 5 489 667, 5 750 232 y 5 254 641.

35 La proporción del modificador de impacto es ventajosamente en peso entre 5 a 40% por 95 a 60% de copoliamida o mezcla de copoliamidas respectivamente. Preferiblemente, la relación del modificador de impacto está entre 5 a 30% por 95 a 70% de copoliamida o mezcla de copoliamidas, respectivamente.

La capa ligante puede contener estabilizantes.

40 **Con respecto a la capa (3), el copolímero de EVOH** también se denomina copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado. El copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado a ser usado según la presente invención es un copolímero con un contenido de etileno de 20 a 70% en moles, preferiblemente de 25 a 70% en moles, no siendo el grado de saponificación de su componente acetato de vinilo menos que 95% en moles. Entre estos copolímeros saponificados, los que tienen índices de flujo en fusión, bajo condiciones calientes, en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 minutos son particularmente útiles. Ventajosamente, el IFF se elige entre 5 y 30 (g/10 minutos a 230°C bajo 2,16 kg), 45 "IFF" es la abreviatura para "índice de flujo en fusión" que denota la velocidad de flujo en estado fundido.

Se entiende que este copolímero saponificado puede contener pequeñas proporciones de otros ingredientes comonoméricos, que incluyen α -olefinas tales como propileno, isobuteno, α -octeno, α -dodeceno, α -octadeceno, etc., ácidos carboxílicos insaturados o sales de los mismos, ésteres alquílicos parciales, ésteres alquílicos enteros, nitrilos, amidas y anhídridos de dichos ácidos, y ácidos sulfónicos insaturados o sales de los mismos.

50 La capa de EVOH puede estar compuesta de mezclas basadas en EVOH. Con respecto a las mezclas basadas en EVOH, son tales que el EVOH forma la matriz, es decir, representa al menos 40% en peso de la mezcla y preferiblemente al menos 50%. Los otros constituyentes de la mezcla se eligen de poliolefinas, poliamidas y opcionalmente modificadores de impacto funcionales. El modificador de impacto se puede elegir entre los elastómeros, los copolímeros de etileno y de una olefina que contiene 4 a 10 átomos de carbono (por ejemplo los copolímeros de etileno-octeno) y los polietilenos de muy baja densidad. Como ejemplo de elastómeros se puede hacer mención de EPR y EPDM. Los EPR (abreviatura en inglés para Caucho de Etileno y Propileno) son 55

elastómeros de etileno-propileno y los EPDM son elastómeros de etileno-propileno-monómero dieno. Como ejemplo se puede hacer mención de mezclas que contienen en peso 50 a 95% de EVOH para respectivamente 50 a 5% de EPR injertado respectivamente, ventajosamente 60 a 95% de EVOH para respectivamente 40 a 5% de EPR injertado, preferiblemente 75 a 95% de EVOH para respectivamente 25 a 5% de EPR injertado.

5 **Como ejemplo de mezclas basadas en EVOH**, se puede hacer mención de las composiciones que comprenden (en peso):

- 55 a 99,5 partes de copolímero de EVOH,
- 0,5 a 45 partes de polipropileno y de compatibilizador, siendo las proporciones de los mismos tales que la relación de la cantidad de propileno respecto a la cantidad de compatibilizador está entre 1 y 5.

10 Ventajosamente, la relación del IFF del EVOH al MFI del polipropileno es mayor que 5, y preferiblemente entre 5 y 25. Ventajosamente, el IFF del polipropileno está entre 0,5 y 3 (en g/10 min a 230°C bajo 2,16 kg). Según una forma ventajosa, el compatibilizador es un polietileno que lleva injertos de poliamida y resulta de la reacción (i) de un copolímero de etileno y de un monómero X insaturado injertado o copolimerizado con (ii) una poliamida. El copolímero de etileno y de un monómero X insaturado injertado o copolimerizado es tal que X está copolimerizado y se puede elegir de copolímeros de etileno-anhídrido maleico y copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-

15 anhídrido maleico, comprendiendo estos copolímeros de 0,2 a 10% en peso de anhídrido maleico y de 0 a 40% en peso de (met)acrilato de alquilo.

Según otra forma ventajosa, el compatibilizador es un polipropileno que lleva injertos de poliamida que resultan de la reacción (i) de un homopolímero o copolímero de propileno que comprende un monómero X insaturado injertado o copolimerizado, con (ii) una poliamida. Ventajosamente, X está injertado. El monómero X es ventajosamente el anhídrido de un ácido carboxílico insaturado tal como, por ejemplo, anhídrido maleico.

20

Como ejemplo de estas mezclas basadas en EVOH, se puede hacer mención de composiciones que comprenden:

- 50 a 98% en peso de un copolímero de EVOH,
- 1 a 50% en peso de un polietileno
- 1 a 15% en peso de un compatibilizador que consiste en una mezcla de un LLDPE o polietileno de metaloceno y de un polímero elegido de elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y polietilenos de metaloceno, estando la mezcla co-injertada con un ácido carboxílico insaturado o un derivado funcional de este ácido.

30 Ventajosamente, el compatibilizador es tal que la relación IFF_{10}/IFF_2 está entre 5 y 20, en la que IFF_2 es el índice de flujo en fusión de masa a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, medido según ASTM D1238, y IFF_{10} es el índice de flujo en fusión de masa a 190°C bajo una carga de 10 kg según ASTM D1238.

Como ejemplo de estas mezclas basadas en EVOH, se puede hacer mención de composiciones que comprenden:

- 50 a 98% en peso de un copolímero de EVOH,
- 1 a 50% en peso de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo,
- 1 a 15% en peso de un compatibilizador que resulta de la reacción (i) de un copolímero de etileno y de un monómero X insaturado injertado o copolimerizado con (ii) una copoliamida.

40 Ventajosamente, el copolímero de etileno y de un monómero X insaturado injertado o copolimerizado es tal que X está copolimerizado y es un copolímero de etileno y de anhídrido maleico o un copolímero de etileno, de un (met)acrilato de alquilo y de anhídrido maleico.

Ventajosamente, estos copolímeros comprenden de 0,2 a 10% en peso de anhídrido maleico y de 0 a 40% en peso de (met)acrilato de alquilo.

Como ejemplo de estas mezclas basadas en EVOH, se puede hacer mención de composiciones que comprenden:

- 50 a 95% en peso de un copolímero de EVOH,
- 5 a 50% en peso de un elastómero opcionalmente total o parcialmente funcional, o una mezcla de un elastómero funcional y de otro elastómero no funcional.

Con respecto a la capa (4) interior, y la PA 12, estas son PA 12 usadas típicamente en tubos para la industria del automóvil. Puede ser modificada con plastificantes, modificadores de impacto, y contener estabilizantes.

- Con respecto a la capa (4) interior**, y la PA 6 y el compuesto PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 y una fase de poliolefina dispersa. En las mezclas PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 y una fase de poliolefina dispersa, el término poliolefina significa homopolímeros así como copolímeros, termoplásticos así como elastómeros. Son por ejemplo copolímeros de etileno y una α -olefina. Estas poliolefinas pueden ser cualquiera de LLDPE, PE, EPR y EPDM. Pueden estar completa o parcialmente funcionalizadas. La fase dispersa puede ser una mezcla de una o varias poliolefinas no funcionales y una o varias poliolefinas funcionales. Ventajosamente, la matriz de PA 6 representa 50 a 85 por ciento en peso por 50 a 15% de fase dispersa respectivamente. Preferiblemente la matriz de PA 6 representa 55 a 80 por ciento en peso para respectivamente 45 a 20% de fase dispersa.
- Según una realización preferida, las mezclas PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 comprenden, sumando el total 100%:
- 50 a 90% (ventajosamente 60 a 80%) de PA 6,
 - 1 a 35% (ventajosamente 10 a 30%) de HDPE,
 - 1 a 30% (ventajosamente 5 a 25%) de al menos un polímero P1 elegido entre los modificadores de impacto y polietilenos,
- estando al menos uno del HDPE y P1 completa o parcialmente funcionalizados.
- Ventajosamente, el modificador de impacto se elige entre los elastómeros y polietilenos de muy baja densidad.
- Con respecto a los modificadores de impacto y en primer lugar los elastómeros, se puede hacer mención de polímeros de bloques tales como SBS, SIS, SEBS y los elastómeros de etileno/propileno (EPR) o elastómeros de etileno/propileno/dieno (EPDM). En cuanto a los polietilenos de muy baja densidad, pueden ser por ejemplo metalocenos con densidad por ejemplo entre 0,860 y 0,900.
- Ventajosamente, se usa un elastómero de etileno/propileno (EPR) o de etileno/propileno/dieno (EPDM). La funcionalización se puede llevar a cabo por injerto o copolimerización con un ácido carboxílico insaturado. No estaría fuera del alcance de la invención usar un derivado funcional de este ácido. Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son aquellos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, tales como ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden, por ejemplo, anhídridos, derivados de éster, derivados de amida, derivados de imida y sales metálicas (tales como sales de metales alcalinos) de ácidos carboxílicos insaturados.
- Los ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son monómeros de injerto particularmente preferidos. Ventajosamente, se usa anhídrido maleico.
- La proporción de HDPE funcionalizado y/o P1 funcionalizado a la cantidad total de HDPE, funcionalizado o no, y P1, funcionalizado o no, puede estar comprendida (en peso) entre 1 y 70%, ventajosamente entre 5 y 60% y preferiblemente entre 20 y 60%.
- La preparación de las mezclas de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 se puede llevar a cabo mezclando entre sí los diversos constituyentes en estado fundido usando el equipo estándar de la industria de los polímeros termoplásticos.
- Según una primera realización de las mezclas de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6, el HDPE no está injertado y P1 es una mezcla de un elastómero injertado y un elastómero no injertado.
- Según otra realización de las mezclas de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6, el HDPE no está injertado y P1 es un polietileno injertado mezclado eventualmente con un elastómero.
- Como ejemplo de P1 se puede hacer mención también de:
- una mezcla (A) de al menos un polietileno (A1) de alta densidad y al menos un copolímero (A2) de etileno, estando la mezcla de (A1) y (A2) co-injertada con un monómero tal como un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de un ácido carboxílico insaturado o los derivados del mismo, y teniendo la mezcla (A) co-injertada anterior una relación IF_{10}/IF_2 superior a 18,5.
- IF_{10} es el índice de flujo en fusión de masa a 190°C bajo una carga de 10 kg, según ASTM D1238, y IF_2 es el índice de flujo medido usando una carga de 2,16 kg.
- (A2) se puede elegir entre el EPR, el VLDPE, los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo o copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/anhídrido maleico.
- Ventajosamente, la relación IF_{10}/IF_2 es inferior a 35 y preferiblemente comprendida entre 22 y 33.

Ventajosamente, el IF_{20} de la mezcla (A) de los polímeros co-injertados (A1) y (A2) es inferior a 24, significando IF_{20} el índice de flujo en fusión de masa a 190°C bajo una carga de 20 kg.

La capa interior puede contener algunos estabilizantes.

5 **Con respecto a la capa (4) interior que contiene un material conductor de la electricidad**, se puede hacer mención de negro de humo, fibras de carbono y nanotubos de carbono. Ventajosamente, se usa un negro de humo elegido entre los que tienen una superficie específica BET, medida según el estándar ASTM D3037-89, entre 5 y 200 m²/g, y una absorción DBP, medida según ASTM D2414-90, entre 50 y 300 ml/100 g. La proporción de negro de humo está ventajosamente comprendida en peso entre 15 y 30% por 85 a 70% de los otros componentes respectivamente, y preferiblemente entre 17 y 23% por 83 a 77% de los otros componentes respectivamente. Esos negros de humo se describen en la solicitud de patente internacional **WO 99-33908**, cuyo contenido se incluye en la presente solicitud.

15 **Con respecto a la capa (4a) interior que se adhiere a la capa (4)**, la capa (4a) está hecha de poliamida y contiene adicionalmente un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial menor que 10⁶ Ω. Puede ser de la misma composición que la capa (4) excepto que contiene un material conductor de la electricidad. Sólo puede estar hecha de PA 12, PA 6 o PA 6 modificada al impacto, y puede, por supuesto, contener un material conductor de la electricidad. El tipo de material conductor de la electricidad, así como sus proporciones, son los mismos que los descritos en el párrafo anterior para la capa (4). Ventajosamente, la poliamida usada en la capa (4a) es del mismo tipo con la usada en la capa (4), es decir, si la capa (4) está hecha de PA 12, la capa (4a) está hecha de PA 12, y si la capa (4) está hecha de PA 6, la capa (4) está hecha de PA 6. En caso contrario se recomienda usar una capa ligante entre estas dos capas.

Ejemplos

Todas las estructuras han sido extruidas en un equipo multicapas Mc Neil® usando una velocidad de línea de 20 m/min. A menos que se indique de otro modo, las relaciones son en tanto por ciento en peso.

Estructura 1 según la invención

25 Una capa exterior de 450 micrómetros de grosor hecha de PA 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada,

Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 35% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
- 55% de copoliamida 6/12 que tiene 70% de unidades de 6,
- 10% de EPR injertado,

30 - estabilizantes.

Una capa de 100 micrómetros de grosor de EVOH que tiene 29% en moles de etileno (*Soarnol® DT2903*),

Una capa de 450 micrómetros de grosor de una mezcla que tiene una matriz de PA 6 hecha de:

- 65% de PA 6,
- 25% de HDPE,
- 35 - 10% de polietileno injertado,
- estabilizantes.

Estructura 2 según la invención

Una capa exterior de 450 micrómetros de grosor hecha de PA 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada, que contiene algo de poliamida catalizada,

40 Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 45% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
- 35% de copoliamida 6/12 que tiene 70% de unidades de 6,
- 20% de EPR injertado,
- estabilizantes.

45 Una capa de 100 micrómetros de grosor de EVOH que tiene 29% en moles de etileno (*Soarnol® DT2903*),

Una capa de 450 micrómetros de grosor de una mezcla que tiene una matriz de PA 6 hecha de:

- 70% de PA 6,
 - 15% de HDPE,
 - 15% de polietileno injertado,
- 5 - estabilizantes.

Estructura 3 según la invención

Una capa exterior de 375 micrómetros de grosor hecha de PA 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada, que contiene algo de poliamida catalizada,

Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 10
- 40% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
 - 40% de copoliamida 6/12 que tiene 70% de unidades de 6,
 - 20% de EPR injertado,
 - estabilizantes.

Una capa de 150 micrómetros de grosor de EVOH que tiene 32% en moles de etileno (*Soarnol® DT3203F*),

15 Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 40% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
- 40% de copoliamida 6/12 que tiene 70% de unidades de 6,
- 20% de EPR injertado,
- estabilizantes.

20 Una capa de 375 micrómetros de una poliamida 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada que tiene una cantidad de negro de humo suficiente para hacerla conductora.

Estructura 4 según la invención

Una capa exterior de 450 micrómetros de grosor hecha de PA 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada

Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 25
- 90% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
 - 10% de EPR injertado,
 - estabilizantes.

Una capa de 500 micrómetros de grosor de una mezcla que tiene una matriz de PA 6 hecha de:

- 30
- 65% de PA 6,
 - 25% de HDPE,
 - 10% de polietileno injertado,
 - estabilizantes.

Comparativo 1

Una capa exterior de 450 micrómetros de grosor hecha de PA 12 plastificada, modificada al impacto y estabilizada,

35 Una capa ligante de 50 micrómetros de grosor hecha de:

- 40% de copoliamida 6/12 que tiene 40% de unidades de 6,
- 60% de copoliamida 6/12 que tiene 70% de unidades de 6,

- estabilizantes.

Una capa de 100 micrómetros de grosor de EVOH que tiene 29% en moles de etileno (*Soarnol® DC2903*),

Una capa de 400 micrómetros de grosor de una mezcla que tiene una matriz de PA 6 hecha de:

- 70% de PA 6,
- 5 - 15% de HDPE,
- 15% de polietileno injertado,
- estabilizantes.

10 Se llevaron a cabo ensayos de pelado usando un dinamómetro a una velocidad de 50 mm/min. La cantidad en N/cm es la resistencia al pelado media medida en la interfaz con la capa ligante.

	Estructura 1	Estructura 2	Estructura 3	Estructura 4	Comparativo 1
Resistencia inicial al pelado en N/cm (facies)	50 (cohesivo)	55 (cohesivo)	60 (cohesivo)	80 (cohesivo)	55 (pegajoso/resbaladizo)
Resistencia al pelado después de 24 h a 60°C (facies)	60 (cohesivo)	65 (cohesivo)	70 (cohesivo)	90 (cohesivo)	25 (pegajoso/resbaladizo)

Se han llevado a cabo ensayos de impacto usando el procedimiento de ensayo de bola descrito en el estándar Volkswagen TL 524 35. La siguiente tabla da la temperatura para la cual el 50% de los tubos fallaron.

Estructura 2	-50°C
Comparativo 1	-30°C

REIVINDICACIONES

1. Tubo multicapas que comprende, en su dirección radial desde el exterior hacia el interior:
 - una capa (1) exterior hecha de poliamida,
 - una capa (2) ligante que comprende en peso:
 - 5 1 a 50% de un modificador de impacto elegido de elastómeros y polietileno de muy baja densidad, estando dicho modificador de impacto completa o parcialmente funcionalizado,
 - por 99 a 50% de una mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12,
 - opcionalmente una capa (3) de EVOH,
 - opcionalmente una capa ligante,
 - 10 - una capa (4) interior hecha de PA 12, PA 6 o una mezcla de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6, siendo sucesivas y adherentes unas a otras en sus respectivas zonas de contacto.
2. Tubo según la reivindicación 1, en el que las proporciones, en peso, de la copoliamida 6/12 rica en 6 y de la copoliamida 6/12 rica en 12 son de 30/70 a 70/30, y preferiblemente de 40/60 a 60/40.
3. Tubo según la reivindicación 1 o 2, en el que la poliamida de la capa (4) interior contiene material conductor de la electricidad.
4. Tubo según la reivindicación 1 o 2, en el que la capa (4) no contiene esencialmente ningún material conductor de la electricidad, y el tubo contiene una capa (4a) interior que se adhiere a la capa (4) y contiene un material conductor de la electricidad.
5. Tubo según la reivindicación 4, en el que la capa (4a) interior está hecha de poliamida, por ejemplo hecha de PA 12, PA 6 o PA 6 modificada al impacto.
6. Tubo según la reivindicación 4 o 5, en el que la capa (4a) interior es de la misma composición que la capa (4).
7. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el modificador de impacto de la capa (2) ligante es un EPR injertado con anhídrido maleico o un EPDM injertado con anhídrido maleico.
8. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la copoliamida 6/12 rica en 6 comprende 50 a 90% en peso de unidades de 6 por 50 a 10% de unidades de 12, respectivamente, y la copoliamida 6/12 rica en 12 comprende 50 a 90% en peso de unidades de 12 por 50 a 10% de unidades de 6, respectivamente.
9. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción de modificador de impacto está entre 5 y 40% por 95 a 60% de la mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12, respectivamente.
10. Tubo según la reivindicación 9, en el que la proporción de modificador de impacto está entre 5 y 30% por 95 a 70% de la mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12, respectivamente.
11. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa (3) de EVOH contiene en peso 50 a 95% de EVOH por 50 a 5% de EPR injertado, respectivamente.
12. Tubo según la reivindicación 11, en el que la capa (3) de EVOH contiene en peso 60 a 95% de EVOH por 40 a 5% de EPR injertado, respectivamente.
13. Tubo según la reivindicación 12, en el que la capa (3) de EVOH contiene en peso 70 a 95% de EVOH por 30 a 5% de EPR injertado, respectivamente.
14. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la capa (4) las poliolefinas de la fase dispersa pueden ser LLDPE, PE, EPR, EPDM, completa o parcialmente funcionalizados.
15. Tubo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la matriz de PA 6 representa 50 a 85% en peso por 50 a 15% de fase dispersa, respectivamente.
16. Tubo según la reivindicación 15, en el que la matriz de PA 6 representa 55 a 80% en peso por 45 a 20% de fase dispersa, respectivamente.
17. Tubo según la reivindicación 14, en el que las mezclas de PA 6-poliiolefina con una matriz de PA 6 comprenden, sumando el total 100%:

ES 2 380 671 T3

50 a 90% de PA 6,

1 a 35% de HDPE,

1 a 30% de al menos un polímero P1 elegido entre los modificadores de impacto y polietilenos,

estando al menos uno del HDPE y P1 completa o parcialmente funcionalizados.

5 18. Tubo según la reivindicación 17, en el que las mezclas de PA 6-polioléfina con una matriz de PA 6 comprenden, sumando el total 100%:

60 a 80% de PA 6,

10 a 30% de HDPE,

5 a 25% de al menos un polímero P1 elegido entre los modificadores de impacto y polietilenos,

10 estando al menos uno del HDPE y P1 completa o parcialmente funcionalizados.

19. Uso de los tubos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para transportar gasolina.