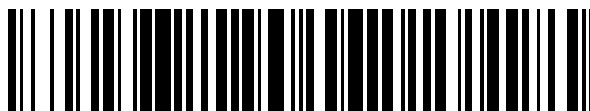


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 439**

51 Int. Cl.:  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**F16L 11/04** (2006.01)  
**B29C 47/86** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10182066 .0**  
96 Fecha de presentación: **17.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2277675**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2011**

54 Título: **Cuerpo hueco de poliamida modificada para impacto**

30 Prioridad:  
**19.08.2003 US 496011 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.07.2012**

73 Titular/es:  
**Solvay Specialty Polymers USA, LLC.**  
**4500 McGinnis Ferry Road**  
**Alpharetta, GA 30005, US**

72 Inventor/es:  
**Bersted, Bruce H.;**  
**Doty, James;**  
**De Canniere, Jean;**  
**Warkoski, Gregory;**  
**Bushelman, Corinne y**  
**Billiet, Johan**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

ES 2 385 439 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**

Cuerpo hueco de poliamida modificada para impacto.

**Referencia a solicitudes relacionadas**

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. 60/496.011 presentada el 19 de agosto de 2003, incorporada como referencia a la presente memoria descriptiva.

**Campo de la invención**

10 La invención se refiere a estructuras huecas hechas de poliamida modificada para impacto. Las estructuras huecas según la invención comprenden, como capa(s) única(s) (1) al menos una capa L1 que comprende una poliamida aromática y un modificador de las características de impacto y (2) al menos una capa L2 que comprende una poliamida alifática.

Las estructuras huecas preferidas descritas incluyen tubos, por ejemplo, tubos útiles en la industria automovilística, por ejemplo, para fluidos en movimiento como gasolina, vapor del motor, etc.

15 Ventajas adicionales y otras características de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue y, en parte resultarán evidentes para el experto en la técnica tras un examen de lo que sigue o pueden ser aprendidas a partir de la práctica de la presente invención. Las ventajas de la presente invención se pueden realizar y obtener como se indica particularmente en las reivindicaciones anejas. Como se comprobará, la presente invención es capaz de otras y diferentes realizaciones y sus diversos detalles son capaces de modificaciones de diversos aspectos obvios, todo ello sin apartarse de la presente invención. La descripción debe ser considerada como ilustrativa en su naturaleza y no como restrictiva.

**20 Antecedentes de la invención**

25 Los artículos de estructuras huecas polímeras tienen muchos usos que incluyen recipientes de manejo y almacenamiento de líquidos, tubos flexibles, tuberías y conductos. El uso de estructuras huecas polímeras, como tuberías y tubos flexibles, está en aumento. Una de estas aplicaciones es en las tuberías y tubos flexibles de conducciones de combustible de vehículos de motor. En la actualidad estas aplicaciones incluyen el uso de poliamida (PA) alifática monocapas y multicapas, materiales compuestos de caucho de elevada resistencia al calor y politetrafluoroetileno (PTFE) de refuerzo. Al mismo tiempo, hay también una tendencia hacia las temperaturas más elevadas en un vehículo de motor diesel y de pasajeros bajo aplicaciones de protección. Aunque el PTFE en aplicaciones de protección y los materiales compuestos de caucho de elevada resistencia al calor pueden ser usados en estos entornos de calores superiores, las construcciones a menudo son complejas y costosas. El uso de poliamida alifática tiene también limitaciones en estas aplicaciones con calor elevado. En particular, la PA12 tiene limitaciones con respecto a la permeación de combustible y envejecimiento en calor a largo plazo a las temperaturas superiores presentes en los vehículos más nuevos. Las construcciones multicapas a menudo son objeto de desestratificación, especialmente cuando están presente capas del polímero de flúor, y generalmente requieren un enlace químico especial entre las capas, como en el documento US 6.524.671.

35 El documento US 5.447.980 describe (columnas 1-2; columna 5, ejemplos) películas y filamentos de poliftalamidas estabilizadas en calor de haluros de sales de cobre (I) + haluros de metales alcalinos extrudidas, en que la combinación comprende los modificadores de impacto SEBS y EPDM modificados con anhídrido maleico (MA-g-SEBS, MA-g-EPDM). Estas combinaciones son empleadas en perfiles y materiales estratificados extrudidos.

40 El documento US 5.436.294 A describe también una combinación extrudida de poliamida aromática con agentes modificadores de impacto, pero no el producto estratificado L1/L2 estipulado según esta invención con una capa adyacente de poliamida alifática.

El documento US 6.531.529B2 describe una (mono-)película eléctrica extrudida de poliftalamida + modificadores de impacto + estabilizadores del calor + lubricante de PTFE, pero no el producto estratificado L1/L2 estipulado con una capa adyacente de poliamida alifática.

45 El documento US 5.480.690A describe películas para albergar salsas multicapas orientadas por estiramiento biaxialmente y co-extrudidas que comprenden una configuración de PA alifática externa/película de barrera de PA aromática/película de PA alifática externa. No están presentes modificadores de impacto.

50 Hay diferentes requisitos para el conducto de retorno de vapor y el conducto de combustible líquido en los sistemas de combustibles actuales. En los conductos de vapor, uno de los requisitos principales es la propiedad de barrera para evitar que los vapores escapen al medio ambiente, así como requisitos térmicos y mecánicos a largo plazo. Entre los requisitos mecánicos están incluidas una flexibilidad suficiente y resistencia al impacto para la fabricación y por seguridad. Además de los requisitos para los conductos de vapor, los conductos de líquidos incluyen también el requisito de que no haya esencialmente componentes en el conducto de combustible que contamine el combustible, lo que podría conducir a problemas como inyectoros de combustible obstruidos.

## Sumario de la invención

La presente invención aborda los problemas de la técnica anterior y proporciona una estructura hueca que comprende como única(s) capa(s), (1) al menos una capa L1 que comprende una poliamida aromática y un modificador de impacto y (2) al menos una capa L2 que comprende una poliamida alifática. En otra realización preferida, las capas L1 y L2 están en contacto directo una con otra y son las únicas capas comprendidas en la estructura hueca. En una realización preferida adicional, la estructura hueca comprende tres y solamente tres capas contiguas, en el orden L1/L2/L1. Todavía, en una realización preferida adicional, la estructura hueca comprende dos o más capas L1 contiguas. En una realización preferida adicional, la estructura hueca está constituida por un cierto número de capas contiguas del orden  $[(L1)_n/(L2)_m]_x$  en que x es un número entero de 1 o más, n es número entero de 1 o más y m es cualquier entero (por ejemplo, 1, 2, etc.). En otra realización preferida, la estructura hueca no contiene una capa de polímero de flúor. Cuando la estructura hueca de la invención es una construcción multicapas, cada una de las capas L1 y L2 puede ser igual o diferente una de otra.

Las estructuras huecas de la invención pueden ser preparadas de cualquier manera deseada a partir de los materiales identificados para producir capas L1 y L2 como mediante extrusión, siendo estas técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. Preferentemente, la estructura hueca de la invención está en la forma de un tubo o tubo flexible, siendo usado estos términos de forma intercambiable en la presente memoria descriptiva. El tamaño, forma, grosor de las paredes, texturas de la superficie, etc. de las estructuras huecas de la invención no están limitados en modo alguno.

## Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una ilustración de un conjunto de extrusión útil para extrudir tubos flexibles monocapas según la invención.

La figura 2 es una ilustración de un conjunto de extrusión usado para extrudir múltiples tubos flexibles según la invención.

## Descripción detallada de la invención

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "estructura hueca" se entiende que significa cualquier estructura que tenga una parte vacía o cóncava. En particular, la estructura hueca puede tener la forma de un tubo, tubo flexible o conducto, un recipiente, etc. La expresión "capa interna" se entiende que significa la capa más interna de la estructura hueca en el mismo lado que la parte vacía o cóncava de esta estructura. Normalmente, la capa interna entra en contacto con el "contenido" previsto para rellenar, fluir, etc. Por la estructura hueca de la invención. La expresión "capa externa" se entiende que significa la capa más externa de la estructura hueca en el lado apartado de la parte vacía o cóncava de esta estructura, es decir, no hay otras capas de la estructura hueca inmediatamente adyacentes y externas a la capa externa. Naturalmente, estas expresiones "capa interna" y "capa externa" se aplican solamente a realizaciones en múltiples capas de la invención. Cuando la estructura hueca está constituida por una única capa, se denomina una "monocapa". Las estructuras huecas dentro del alcance de la invención incluyen recipientes de almacenamiento y manejo de líquidos, tuberías, conductos y tubos flexibles. En particular, ciertas realizaciones de la presente invención son tubos flexibles de conductos de combustible y vapor para vehículos de motor, aeronaves, embarcaciones, vehículos recreativos e instalaciones agrícolas e industriales que incluyen conductos de suministro de combustible líquido así como conductos de recuperación de vapor.

## Poliamida

Las poliamidas son, en sentido general, polímeros que contienen una funcionalidad repetida de amida (CONH). Normalmente, las poliamidas se forman haciendo reaccionar diamina y unidades monómeras diácidas (por ejemplo, nilón 6,6) o polimerizando un ácido amino-carboxílico o caprolactama (por ejemplo, nilón 6). Las poliamidas son materiales bien conocidos. Las poliamidas que son útiles en la presente invención incluyen las descritas en las patentes de EE.UU. 6.531.529, 6.359.055, 5.665.815, 5.436.294, 5.447.980, RE34.447, 6.524.671 (DuPont), 6.306.951 (BP Corp.) y 5.416.189, así como las vendidas por Solvay Advanced Polymers bajo las marcas Amodel® e IXEF®. La invención se refiere a poliamidas tanto aromáticas como alifáticas. La aromaticidad de las unidades repetidas aromáticas puede proceder del diácido y/o de la diamina para poliamidas que resultan de una policondensación. Preferentemente, las poliamidas usadas en la presente memoria descriptiva, especialmente las poliamidas aromáticas, se preparan mediante policondensación.

## 50 Composición de poliamida L1

Las composiciones de poliamida L1 para las estructuras huecas útiles en la presente invención comprenden una poliamida aromática y un modificador de impacto.

## Poliamida aromática

Las poliamidas aromáticas son polímeros que comprenden más de 50% en moles de unidades repetidas de "tipo 1", basadas en 100% en moles de unidades repetidas en el polímero. Las unidades repetidas de tipo 1 tienen al menos

un grupo CONH en la cadena del polímero. Además, las unidades repetidas de tipo 1 se caracterizan porque al menos un 30% en moles de las mismas comprenden un grupo aromático. Por tanto, el contenido mínimo de unidades repetidas que contienen grupos aromáticos en una poliamida aromática de la presente invención es de más de 15% en moles basada en un 100% en moles de unidades repetidas en el polímero. Preferentemente, la poliamida aromática de la invención comprende al menos 20% en moles, basado en 100% en moles de los monómeros que constituyen la poliamida, de monómeros que comprenden un grupo aromático. Aunque no es necesario, estos grupos aromáticos normalmente proceden de la reacción de policondensación entre el diácido y monómeros de diaminas. Los grupos aromáticos pueden proceder del diácido y/o los monómeros de diaminas. Los monómeros de diácidos incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico (ácido 1,2-bencenocarboxílico) etc.

5 En realizaciones preferidas, la poliamida aromática comprende al menos 30% en moles, basado en 100% en moles de los monómeros que constituyen la poliamida, de monómeros que comprenden un grupo aromático, que incluyen 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, etc. % en moles.

Una clase de poliamida aromáticas preferidas son las PMXDA, es decir, poliamidas aromáticas que comprenden más de 50% en moles de unidades repetidas formadas por la reacción de policondensación entre al menos un diácido alifático y una metoxilideno-diamina.

15

El diácido alifático puede ser en particular ácido adípico.

PMXDA adecuadas están disponibles en particular como PMXDA IXEF® de Solvay Advanced Polymers.

Otra clase de poliamidas aromáticas preferidas son la poliftalamidas (PPA), es decir, poliamidas aromáticas que comprenden más de 50% en moles de unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre al menos uno de ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido ftálico y al menos una diamina alifática.

20

La diamina alifática puede ser en particular hexametilenodiamina, nonadiamina, 2-metil-1,5-pentadiamina y 1,4-diamino-butano.

Poliftalamidas adecuadas están disponibles en particular como poliftalamidas AMODEL® de Solvay Advanced Polymers, L.L.C.

Entre las poliftalamidas, son preferidas las politereftalamidas. Las politereftalamidas se definen como poliamidas aromáticas que comprenden más de 50% en moles de unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico y al menos una diamina.

25

Un grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico y al menos una diamina alifática. En las politereftalamidas de este grupo, la diamina alifática comprende preferentemente de 3 a 9 átomos de carbono y, muy preferentemente comprende 6 átomos de carbono. Un ejemplo de diamina alifática que comprende 6 átomos de carbono es hexametileno-diamina.

30

Un segundo grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, ácido isoftálico y al menos una diamina alifática. En esta realización, la relación en moles de ácido tereftálico y el ácido isoftálico puede ser de 50 a 80 (que incluye 55, 60, 65, 70 y 75) para el ácido tereftálico y de 10 a 40 (que incluye 15, 20, 25 y 35) para el ácido isoftálico. En otra realización, la relación en moles puede ser de 35 a 65 para el ácido tereftálico y no más de 20 para el ácido isoftálico.

35

Un tercer grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, al menos un diácido alifático y al menos una diamina alifática. En esta realización, la relación en moles del ácido tereftálico y el diácido alifático puede ser de 50 a 80 (que incluye 55, 60, 65, 70 y 75) para el ácido tereftálico y no más de 25 (que incluye 5, 10, 15 y 20) para el diácido alifático. En otra realización, la relación en moles puede ser de 35 a 65 para el ácido tereftálico y de 30 a 60 para el diácido alifático.

40

Un cuarto grupo de politereftalamidas preferidas son las politereftalamidas que consisten esencialmente en unidades repetidas formadas mediante la reacción de policondensación entre ácido tereftálico, ácido isoftálico al menos un diácido alifático y al menos una diamina alifática. En esta realización, la relación en moles del ácido tereftálico y el diácido alifático puede ser de 50 a 80 (que incluye 55, 60, 65, 7 y 759 para el ácido tereftálico, de 10 a 40 (que incluye 15, 20, 25 y 35) para el ácido isoftálico y no más de 25 (que incluye 5, 10, 15 y 20) para el diácido alifático. En otra realización, la relación en moles puede ser de 35 a 65 para el ácido tereftálico; no más de 20 para el ácido isoftálico y de 30 a 60 para el diácido alifático.

45

50

Otra poliamida aromática preferida útil en la presente invención es una preparada a partir de ácido tereftálico, ácido adípico, opcionalmente ácido isoftálico y hexametileno-diamina.

En otra realización preferida, la poliamida aromática es una poliamida con al menos 50% en moles, que incluye hasta 100% en moles, de unidades repetidas obtenidas mediante la reacción de policondensación entre ácido

55

tereftálico, isoftálico o adípico y al menos una diamina, preferentemente una alifática. Dentro de este grupo, la relación en moles de ácido tereftálico/isoftálico/adípico puede ser de 50 a 80/de 10 a 40/no más de 25. En otra realización, la relación en moles de ácido tereftálico/ácido adípico puede ser de 35 a 65/no más de 20/de 30 a 60. En realizaciones preferidas, el componente de diamina para estas mezclas de ácidos es HMDA.

- 5 En ciertas realizaciones de la presente invención, el componente de ácido dicarboxílico usado en la formación de la poliftalamida comprende una relación en moles de grupos dicarboxílicos aromáticos en el intervalo de al menos aproximadamente 50% en moles de grupos aromáticos a aproximadamente 100% de grupos aromáticos. En una realización preferida de la presente invención, el polímero de poliftalamida comprende aproximadamente 50% en moles a aproximadamente 95% en moles de unidades de hexametileno-tereftalamida, de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 0% en moles de unidades de hexametileno-isoftalamida y de aproximadamente 50% en moles a aproximadamente 5% en moles de unidades de hexametileno-adipamida. Otra poliamida aromática útil es una preparada a partir de ácido tereftálico, ácido isoftálico y una amina alifática como HMDA usando, por ejemplo una relación 70/30 de TA/IA. Poliftalamidas particularmente adecuadas para ser usadas en la presente invención están disponibles como poliftalamidas AMODEL® A-1000, A-4000, A-5000 y A-6000 de Solvay Advanced Polymers, LLC. Poliftalamidas adecuadas para ser usadas en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. anteriormente indicadas nº 5.436.294, 5.447.980 y RE34.447 de Poppe et al.

Por supuesto, puede ser usada más de una poliamida aromática en la composición de poliamida L1.

#### Modificador de impacto

- 20 Los modificadores de impacto útiles en la presente invención no están particularmente limitados, en la medida en que confieran propiedades útiles al componente de poliamida aromática de la capa L1 como un alargamiento por tracción y un rendimiento y rotura que sean suficientes. Por ejemplo, cualquier modificador de impacto de poliolefina funcionalizada cauchera de bajo módulo con una temperatura de transición vítrea menos que 0°C es adecuado para esta invención, incluido los modificadores de impacto funcionalizados descritos en los documentos US 5.436.294 y 5.447.980. Los modificadores de impacto útiles incluyen poliolefinas, preferentemente poliolefinas funcionalizadas y, especialmente elastómeros como SEBS y EPDM.

- Los modificadores de impacto de poliolefinas funcionales útiles están disponibles en fuentes comerciales, que incluyen polipropilenos maleados y copolímeros de etileno-propileno como EXXELOR® PO y caucho de copolímero de etileno-propileno funcionalizado con anhídrido maleico que comprende aproximadamente 0,6 por ciento en peso de grupos colgantes de anhídrido succínico, tales como EXXELOR® RTM VA 1801 de Exxon Mobil Chemical Company; polietilenos modificados con acrilato disponibles como SURLYN®, tales como SURLYN® 9920, polietileno modificado con ácido metacrílico de DuPont Company; y PRIMACOR®, tales como PRIMACOR® 1410 XT, polietileno modificado con ácido acrílico de Dow Chemical Company; copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) modificado con anhídrido maleico, tal como KRATON® FG1901X, un SEBS que ha sido injertado con aproximadamente 2% en peso de anhídrido maleico, disponible de Kraton Polymers; caucho de terpolímero de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) funcionalizado con anhídrido maleico, tal como ROYALTUF® 498, un EDPM funcionalizado con anhídrido maleico al 1 %, disponible de Crompton Corporation. Las estructuras huecas de la presente invención no están limitadas solamente a las formadas con estos modificadores de impacto. Los grupos funcionales adecuados del modificador de impacto incluyen cualesquiera restos químicos que puedan reaccionar con grupos terminales de la poliamida para proporcionar una adhesión mejorada a la matriz a temperatura elevada.

- Otros modificadores de impacto funcionalizados que pueden ser usados también en la práctica de la invención incluyen polímeros de etileno-alfa-olefina superior y polímeros de etileno-alfa-olefina-dieno que han sido provistos con una funcionalidad reactiva al ser injertados o copolimerizados con ácidos carboxílicos reactivos adecuados o sus derivados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico o sus ésteres, y tendrán un módulo de tracción hasta aproximadamente 3.448 bares, determinado según la norma ASTM D-638. Las alfa-olefinas superiores adecuadas incluyen alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> tales como, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexano-1 y estireno. Alternativamente, los copolímeros que tienen estructuras que comprenden estas unidades pueden ser obtenidos también mediante hidrogenación de homopolímeros y copolímeros adecuados de monómeros de 1,3-dieno polimerizados. Por ejemplo, son fácilmente obtenidos polibutadienos que tienen niveles variables de unidades vinílicas colgantes, y estos pueden ser hidrogenados para proporcionar estructuras de copolímeros de etileno-buteno. Análogamente, la hidrogenación de poliisoprenos puede ser empleada para proporcionar copolímeros equivalentes de etileno-isobutileno. Las poliolefinas funcionalizadas que pueden ser usadas en la presente invención incluyen las que tienen un índice de fusión en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 g/10 min.

- 55 Los dienos adecuados para ser usados en la preparación de terpolímeros de etileno-alfa-olefina-dieno son dienos no conjugados que tienen 4 a aproximadamente 24 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno y alquilideno-norbornenos tales como 5-etilideno-2-norborneno. Las fracciones en moles de unidades de etileno y unidades de alfa-olefinas superior en los cauchos de polímeros de etileno-alfa-olefina superior varían en el intervalo de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 95:5. Están incluidos entre estos los copolímeros de etileno-propileno que tienen aproximadamente 50 a aproximadamente 95 por ciento en moles de

unidades de etileno y aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en moles de unidades de propileno. En los terpolímeros que comprenden monómero de dieno polimerizado, el contenido de unidades de dienos puede variar en el intervalo hasta aproximadamente 10% en moles y aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en moles en ciertas realizaciones. Son también adecuados los correspondientes copolímeros de bloques que comprenden dos o  
 5 más bloques polímeros, formados cada uno por uno o más monómeros seleccionados entre etileno y la alfa-olefina superior. Las poliolefinas funcionalizadas comprenderán generalmente de forma adicional aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de grupos funcionales.

Otros modificadores de impacto útiles en la presente invención incluyen los descritos en los documentos US 6.765.062 (Ciba Specialty Chemicals Corporation) y EP 901 507 B1 (DuPont).

10 Todavía otros modificadores de impacto útiles en la presente invención incluyen modificadores de impacto acrílicos comercializados como modificadores de impacto Paraloid® por Rohm & Haas.

La cantidad de modificador de impacto presente en la composición L1 no está limitada y será preferentemente una cantidad suficiente para conferir un suficiente alargamiento por tracción a rendimiento y rotura. Generalmente, la composición de poliamida L1 comprenderá desde aproximadamente 2% en peso hasta aproximadamente 40% en peso de modificador de impacto, basado en el peso total de composición L1 que incluye, por ejemplo, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35% en peso. Sin embargo, el modificador de impacto puede estar presente en cantidades tan pequeñas como, por ejemplo, 0,1% en peso.

El modificador de impacto y la poliamida aromática se pueden mezclar conjuntamente de cualquier manera y la  
 20 mezcladura se puede producir antes, por ejemplo, antes de la extrusión o los materiales pueden ser mezclados en el extrusor.

Por supuesto, pueden ser usados más de un modificador de impacto en la composición de poliamida L1.

#### Composición de poliamida L2

Las composiciones de poliamida L" útiles en la presente invención forman capas de la estructura hueca de la invención y comprenden una poliamida alifática. Las Poliamidas alifáticas son polímeros que comprende más de  
 25 50% en moles de unidades repetidas de "tipo 2", basadas en 100% en moles de unidades repetidas en el polímero. Las unidades repetidas de tipo 2 tienen al menos un grupo CONH en la cadena del polímero. Además, las unidades repetidas de tipo 2 se caracterizan porque menos de 30% en moles de las mismas comprenden un grupo aromático. Por tanto, el contenido máximo de unidades repetidas que contienen grupos aromáticos en una poliamida alifática de la presente invención es de menos de 15% en moles basado en 100% en moles de unidades repetidas en el  
 30 polímero. Preferentemente, la poliamida alifática comprende más de 85% en moles, por ejemplo, 90% en moles, etc. basado en 100% en moles de monómeros que constituyen la poliamida, o monómeros que comprenden un grupo alifático y que no tienen grupo aromático. Estos grupos alifáticos proceden, en una reacción de policondensación, de monómeros tanto de diácidos como de diaminas. Las diaminas alifáticas preferidas incluyen las que comprenden 4 a 12 átomos de carbono como hexametileno-diamina (HMDA), nonano-diamina, 2-metil-1,5-pentadiamina y 1,4-diaminobutano, etc. Una fuente de diácido útil de unidades alifáticas es ácido adípico. Ejemplos útiles de  
 35 composiciones de poliamida alifática L2 de la invención incluyen poliamidas alifáticas tales como PA6, PA6,6, PA4,6, PA 11, PA 12, y PA 6,12.

Por supuesto, pueden ser usadas más de una poliamida alifática en la composición de poliamida L2. Además, Los modificadores de impacto anteriormente descritos pueden ser usados en la composición de poliamida L2 si se desea.  
 40

#### Aditivos

Las composiciones de poliamida L1 y L2 pueden contener adicionalmente también cada una, individualmente, uno o más aditivos. Los aditivos útiles incluyen, por ejemplo, un lubricante externo como TTFE o polietileno de baja densidad (LDPE) para facilitar la extrusión. Los PTFE en polvo adecuados incluyen POLYMIST® F5A disponible de  
 45 Solvay Solexis.

Otro aditivo útil es un estabilizador en calor. Los estabilizadores en calor adecuados incluyen estabilizadores que contienen cobre que comprenden un compuesto de cobre soluble en la poliamida y un haluro de metal alcalino. Más particularmente, en ciertas realizaciones, el estabilizador comprende una sal de cobre (I) por ejemplo, acetato cuproso, estearato cuproso, un compuesto de complejo orgánico cuproso como acetilacetato de cobre, un haluro cuproso o similar y un haluro de metal alcalino. En ciertas realizaciones de la presente invención, el estabilizador comprende un haluro de cobre seleccionado entre yoduro de cobre y bromuro de cobre y un haluro de metal alcalino seleccionado entre los yoduros y bromuros de litio sodio y potasio. Las formulaciones que comprenden haluro de cobre (I) un haluro de metal alcalino y un compuesto de fósforo pueden ser empleadas también para mejorar la estabilidad de las estructuras huecas formadas a partir de composiciones de polifaltamidas durante una exposición prolongada a temperaturas hasta aproximadamente 140°C. La cantidad del estabilizador usado es preferentemente  
 55 la cantidad suficiente para proporcionar un nivel de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1.000 ppm de cobre. Las composiciones preferidas de la invención comprenden un haluro de metal alcalino y haluro de cobre (I) a

una relación en peso en el intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 10 y, lo más preferentemente, de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Generalmente, el peso combinado de compuesto de haluro de cobre y de metal alcalino en una composición de poliamida estabilizada varía en el intervalo de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 2,5% en peso. En otras ciertas composiciones de poliamida estabilizadas usadas para formar estructuras huecas según la presente invención, el estabilizador está presente en el intervalo de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,5% en peso.

Un estabilizador particularmente adecuado para composiciones de poliamida según la presente invención comprende granúlos de una mezcla de 10:11 en peso de yoduro de potasio y yoduro cuproso con un aglutinante de estearato de magnesio. El estabilizador en calor de yoduro de potasio/yoduro cuproso proporciona protección contra el envejecimiento en calor a largo plazo, tal como una exposición a temperaturas de automóviles por debajo del capó.

Otro aditivo útil es un material de carga como un material de carga de refuerzo o fibra estructural. Las fibras estructurales útiles para formar productos de artículos y materiales compuestos rellenos incluyen fibra de vidrio, fibras de carbono o grafito y fibras formadas a partir de carburo de silicio, alúmina, titanía, boro y similares, así como fibras formadas a partir de resinas de ingeniería a temperaturas elevadas como, por ejemplo, polibenzotiazol, polibencimidazol, poliariolato, polibenzoxazol, poliamidas aromáticas, poliariol-éteres y similares y pueden incluir mezclas que comprendan dos o más de estas fibras. Fibras adecuadas útiles en la presente invención incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de poliamidas aromáticas tales como las fibras vendidas por DuPont Company bajo el nombre comercial KEVLAR®.

Otro aditivo útil es un antioxidante. Los antioxidantes útiles incluyen incluye Nauguard 445, fenoles (por ejemplo, Irganox1010, Irganox 1098 de Ciba), fosfitos, fosfonitos (por ejemplo, Irgafos 168 de Ciba, P-EPQ de Clariant o Ciba), tiosinérgicos (por ejemplo, Lowinox DSTDP de Great Lakes), estabilizadores de aminas con impedimento estérico (por ejemplo, Chimasorb 944 de Ciba), hidroxilaminas, derivados de benzofuranona, fenoles modificados con acrililoilo, etc.

Otros materiales de carga que pueden ser usados en las composiciones de poliamida según la invención incluyen aditivos antiestáticos como polvos de carbono, nanotubos de carbono multi-paredes y nanotubos de pared única así como refuerzos de fibras en forma de partículas en copos, esféricas y fibrosas y agentes nucleantes como talco, mica, dióxido de titanio, titanato de potasio, sílice, caolín, yeso, alúmina, materiales de carga minerales y similares. Los materiales de carga y fibra estructural pueden ser usados solos o en cualquier combinación.

Otros aditivos útiles incluyen, sin limitación, pigmentos, colorantes, materiales ignífugos y similares incluidos los aditivos comúnmente usados en las técnicas de resinas. Los aditivos pueden ser empleados solos o en cualquier combinación, en la medida necesaria. Para aplicaciones particulares, puede ser útil incluir plastificantes, lubricantes y agentes desprendedores de moldes así como estabilizadores térmicos, oxidativos y frente a la luz y similares. Los niveles de estos aditivos pueden ser determinados para el uso particular previsto por un experto en la técnica, considerando esta descripción.

#### Métodos

Las estructuras huecas de la invención se pueden preparar mediante cualquier técnica conocida en el estado de la técnica o posteriormente desarrollada que incluyen, en particular, la extrusión. A este respecto, un experto en la técnica es capaz de formar las estructuras huecas de la invención como se describe en la presente memoria descriptiva usando composiciones de poliamida L1 y L2 considerando esta descripción.

Las dimensiones físicas de la estructura hueca de la invención están limitadas. Cuando la estructura hueca de la invención es un tubo o tubo flexible, el diámetro interno preferido varía, por ejemplo, en el intervalo de 2 mm a 20 mm, más preferentemente 3 mm a 18 mm. Los diámetros externos preferidos varían en el intervalo de 3 mm a 26 mm, más preferentemente 5 mm a 22 mm. El grosor total preferido de la pared varía en el intervalo de 0,5 mm a 2,5 mm, preferentemente 1 mm a 2 mm. Cuando la estructura hueca comprende dos y solamente dos capas, L1/L2, La relación de grosores preferidos L1/L2 varía en el intervalo de 9 a 0,1, más preferentemente 4 a 0,25. Aunque L1 y L2 pueden constituir cada uno las capas interna y externa de la invención, en estas configuraciones de dos capas, la composición L1 es preferentemente la capa externa cuando es un requisito la resistencia al calor o la resistencia química. En estas configuraciones de dos capas, L1 es preferentemente la capa interna cuando es un requisito la resistencia de barrera (baja permeación). En las configuraciones de tres capas la composición L1 es la capa tanto interna como externa, aunque las composiciones de las capas internas y externas en esta configuración no es necesario que sean iguales.

#### **Ejemplos**

Se proporcionan a continuación ejemplos ilustrativos de la presente invención, pero no son limitativos.

La tabla 1 describe cuatro composiciones. Además, se preparó una composición testigo C1 de AMODEL® A-1006 PPA sin modificar.

Tabla 1

Composiciones de poliftalamida				
Componente	Ejemplos			
	1	2	3	4
AMODEL® A-1004 PPA (% p)	75,75	74,75	74,18	73,18
EPDM funcionalizado con anhídrido maleico (% p)	0	25	0	25
SEBS funcionalizado con anhídrido maleico (% p)	24	0	24	0
Estabilizador de KI/Cul 10/1 (% p)	0	0	1,57	1,57
PTFE en polvo (% p)	0,25	0,25	0,25	0,25
Total	100	100	100	100

5 En Las películas de los ejemplos 1, 2 y C1 se produjeron mediante extrusión. Las muestras de tracción ISO 1BA fueron perforadas a partir de las películas. Fueron alargadas a una velocidad de la guía de 0,5 mm/minuto y se ensayaron bajo las condiciones de la norma ISO 527. Como se muestra a continuación en la tabla 2, la modificación de impacto proporciona composiciones de polímeros que tienen un alargamiento por tracción medio superior en rendimiento y rotura sobre el testigo C1 sin modificar. De hecho, las composiciones PPA de la invención que comprenden modificador de impacto tienen un alargamiento a la tracción en el rendimiento y rotura de más del doble que el testigo. El alargamiento por tracción superior en rendimiento y rotura proporciona una mayor latitud en los parámetros de tratamiento de las estructuras huecas de la presente invención.

Tabla 2

	Ejemplos		
	1	2	C1
Modificador de impacto	SEBS	EPDM	Sin modificar
Temperatura del ensayo (°C)	23	23	23
Acondicionamiento previo	Secado en moldeo	Secado en moldeo	23°C/50% HR
Alargamiento medio por tracción en rendimiento (%)	7,7	9,3	3,0
Alargamiento por tracción medio en rotura (%)	154	169	66

Ensayos de permeación de combustible

15 Se realizaron ensayos de permeación de combustible en las composiciones de los ejemplos, testigos y composiciones comparativas. Los resultados de los ensayos de permeación de combustible se muestran en la tabla 3 siguiente. Los ensayos de permeación de combustible se realizaron en películas de las mismas muestras que las citadas en la tabla 2.

20 Además de los ejemplos 1 y 2 de composiciones de PPA modificada para impacto, las mediciones de la permeabilidad se llevaron a cabo también en polímero cristalino líquido (LCP) Vectra® A950, PA12 y las siguientes composiciones de PPA sin modificar: AMODEL® A-1006-C, A-4000 y A-6000. Estas muestras de películas se prepararon mediante co-extrusión entre dos capas de polietileno de alta densidad (HDPE) desprendibles.



Tabla 3

		Combustible CTF1 a 60°C, permeabilidades en g.mm/m <sup>2</sup> . día		
Ejemplos	Grosor medio (μm)	Etanol	Isooctano	Tolueno
LCP, Vectra® A950	14	<0,001	<0,001	<0,001
AMODEL® A-1006-C, recocido 165°C /20 h	58	0,024	<0,001	<0,001
AMODEL® A-4000, recocido 160°C /22.25 h	42	0,22	<0,001	0,003
AMODEL® A-6000, recocido a 165°C /20 h	38	1,1	<0,001	0,02
Ejemplo 1	51	2,219	0,002	0,159
Ejemplo 2	98	1,927	<0,001	0,038
PA12, Grilamid® L25W40	~45	>125 (tentativa)	17 (tentativa)	> 177 (tentativa)

El combustible ensayado es CTFF1, una combinación de isooctano/tolueno/etanol 45/45/10 en volumen. Véase la norma SAE J1&81 revisada en enero de 2000.

- 5 La permeabilidad de combustible medida se expresa como el número de gramos de materia permeante que penetraría a través de una lámina de 1 mm de grosor y un área superficial de una lamina de 1 m<sup>2</sup> en un período de 1 día. Los resultados obtenidos con una calidad de LCP (polímero de cristal líquido) Vectra® A950 que exhibe propiedades de barreras superiores se proporcionan como referencia e ilustran los límites de detección del método.
- 10 La permeabilidad de la PPA modificada (ejemplos 1 y 2, es superior a la PA alifática. La PA12 es altamente permeable y nunca se alcanzó un estado estacionario. El etanol y el tolueno comenzaron a filtrarse muy rápidamente después de que se puso en marcha el ensayo y la celda resultó rápidamente agotada de estas especies. Los valores tentativos de la permeabilidad se calcularon a partir de las mediciones de la transferencia de masa llevadas a cabo a comienzos del ensayo por medio de cromatografía. Los valores recogidos en la tabla se cree que son inferiores a los valores reales de la permeabilidad.
- 15 La tabla 4 siguiente resume los resultados de la permeabilidad medidos a 60°C en diversos fluoropolímeros. Como se puede observar a partir de las tablas 3 y 4, todas las composiciones de PPA de la invención (recocidas a 165°C o secadas durante el moldeo) tienen permeaciones de combustible comparables a los fluoropolímeros y superiores a las poliamidas. A pesar del hecho de que la incorporación de elastómeros en las composiciones de poliamida de la invención se cree generalmente que es perjudicial para las propiedades de barrera de la PPA, especialmente
- 20 respecto al alcohol y los componentes aromáticos en el combustible, se retienen propiedades de barrera muy buenas. En lo que respecta a la permeabilidad de tolueno e isooctano, las composiciones de poliftalamida modificada con elastómero son al menos tan buenas como los fluoropolímeros citados en la tabla 4 y superiores a la PA. Para el componente de etanol del combustible GTF1 a 60°C, las poliftalamidas modificadas son solo ligeramente menos eficaces que el homopolímero de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y el copolímero de etileno-
- 25 tetrafluoroetileno (ETFE) y al menos tan buenas como otros fluoropolímeros citados en la tabla 4 y superiores a la PA.

Tabla 4

Polímero	Grosor ( $\mu\text{m}$ )	Combustible	Isocetano (g.mm/m <sup>2</sup> .dia)	Tolueno (g.mm/m <sup>2</sup> .dia)	Etanol (g.mm/m <sup>2</sup> .dia)	Metanol (g.mm/m <sup>2</sup> .dia)
LCP, VECTRA® A950	25	CTF1	<0,01	<0,01	<0,02	-
Homopolímero de PVDF, SOLEF® 1010	50	CTF1	<0,01	0,85	1,3	-
Copolímero de PVDF, SOLEF® 61010	50	CTF1	0,2	6,6	7,1	-
Termopolímero de TFE/HFPNF2 THV® 500G	50	CTF1	0,5	5,7	4,7	-
ETFE, TEFZEL® 280	50	CTF1	0,05	2,4	1,8	-
PCTFE, ACLAR® 33C	50	CTF1	0,4	5,6	2,3	-

Datos de extracción

- 5 Aunque la lixiviación de componentes del conducto de combustible polímero es menos crítico en conductos de vapor, la presencia de estas impurezas en e combustible líquido puede conducir al ensuciamiento de los inyectores. La solución usada para el estudio de extracción consistió en una mezcla de 15% de metanol y 85% de una mezcla 50/50 de tolueno/isooctano en volumen (combustible cm 15). El procedimiento para la extracción comprendía colocar 15 gramos de gránulos en 80 ml de líquido agitado a 40°C durante 168 horas y medir el residuo seco de la solución sedimentada. El porcentaje de materias extraíbles de los ejemplos 1 y 2 se midió que era de 0,17 y 0,20%,
- 10 respectivamente. Aunque no es cero, los valores extraíbles son sorprendentemente bajos comparados con las materias extraíbles de 8 a 12% que serían de esperar para PA12 plastificada actualmente usada como tubos flexibles monocapas.

Comparaciones de envejecimiento en calor con PA12

- 15 La resistencia al envejecimiento en calor a largo se considera que es extremadamente importante para la viabilidad del uso de polímero en conductos de combustibles con los requisito de temperatura siempre crecientes en automóviles. Una comparación de versiones estabilizadas en calor de los ejemplos 3 y 4 con PA12 estabilizada en calor se proporciona en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplos	Impacto Izod (J/cm). Resistencia después de 255 horas a temperatura			
	23°C (inicial)	140°C	150°C	160°C
PA12	10,95	0,36	0,37	0,08
3	10,56	9,14	8,04	6,68
4	10,60	9,14	8,02	6,30

Como se puede observar, la PA12 experimenta una pérdida tremenda de la resistencia al impacto Izod después de un envejecimiento con calor. Consecuentemente, las poliamidas parcialmente aromáticas modificadas para impacto son una elección mucho más segura para la retención de las propiedades de impacto después de una exposición a largo plazo a temperaturas elevadas en presencia de aire.

5 Fabricación de tubos flexibles a partir de poliftalamida modificada para impacto

Tubería monocapa

10 El ajuste para la extrusión de tuberías monocapas se muestra en la Figura 1. Los materiales se secaron antes del tratamiento en estado fundido. La extrusión de las tuberías se llevó a cabo con un extrusor de husillos único de 30 mm. El husillo usado fue un tornillo estándar de poliamida o polietileno. La calibración y el enfriamiento se hicieron con una instalación estándar. El depósito de enfriamiento estaba bajo vacío y en el modo de pulverización.

15 Los datos para los ejemplos 1-4 se muestran a continuación (tabla 6). En la tabla 6, las tres zonas marcadas Z1, Z2 y Z3 (desde la parte trasera a la frontal) son aquellas en las que se aplicó un control de la temperatura al extrusor. Z4 es el control de la temperatura del adaptador de las matrices y Zc1, Zc2 y Zc3 son zonas de control para la matriz. La matriz se ajustó de forma que las dimensiones de las tuberías fueran de 8 mm de OD (diámetro externo) y 6 mm de ID (diámetro interno).

Tabla 6

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
<b>Ajustes de temperaturas, °C</b>				
Z1 (barril 1)	280	280	280	280
Z2 (barril 2)	315	315	315	315
Z3 (barril 3)	325	320	320	320
Z4 (adaptador)	320	215	315	315
Zc1 (entrada a la matriz)	325	320	320	320
Zc2 (estructura de la matriz)	325	320	320	320
Zc3 (boquilla de salida de la matriz)	310	305	305	305
Velocidad del tornillo, rpm	44	44	44	44
Vacío de calibración, bares relativos	-0,5 a -0,7	-0,5 a -0,7	-0,5 a -0,7	-0,5 a -0,7
T del agua de enfriamiento, °C	24	23	24	21

20 Los ejemplos 1-4 y la tubería testigo de PA 12 hecha a partir de Vestamide® L2140 fueron sometidos a diversos ensayos en el SAE J2260 "NONMETALIC FUEL SYSTEM TUBING WITH ONE OR MORE LAYERS". Este se hizo para establecer la adecuación de la tubería de PPA para la aplicación prevista. Los resultados se resumen en la tabla 7

Tabla 7

Ensayo SAE 2260	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Testigo PA 12
Presión de estallido a temperatura ambiente, Mpa	>5	>5	>5	>5	>5
Radio de combinación mínima, mm	40	40	40	40	40
Resistencia al cloruro de zinc	Superado	Superado	Superado	Superado	Superado
Impacto a temperatura fría (-40°C)	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura
Resistencia al combustible CM 15 Exposición a 40°C, 42 días, seguido de impacto a temperatura fría (-140°C)	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura

5 El tubo flexible preparado a partir de la composición del ejemplo 2 fue impulsado en un conector estándar de 9 mm sin división, que es un requisito estándar para un tubo flexible conectar de conductos de combustibles. El tubo flexible debe ser alargado en aproximadamente 50% con el fin de ser impulsado en el conector. Esto ilustra adicionalmente la utilidad como un tubo flexible de combustible.

Las tuberías de los ejemplos 1-4 y el testigo de PA 12 fueron ensayadas en sus propiedades de tracción según la norma ISO 527-2. Los resultados se muestran en la tabla 8. Los ejemplos 1-4 muestran una resistencia superior (22 a 35%) a la PA 12.

10 Tabla 8

Propiedades mecánicas	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 5	Testigo de PA 12
Rendimiento de resistencia a la tracción, Mpa (ISO 527-2)	42	44	43	47	35
Alargamiento a rotura, % (ISO 527-2)	98	101	117	102	101
Módulo de tracción, Mpa (ISO 527-2)	1950	1850	1984	1866	1757

#### Tubería multicapas

El diagrama de la Figura 2 ilustra el modo en que fueron configurados los tres extrusores a una matriz de tres capas con el fin de producir tubos multicapas. Los extrusores son marcados como E1, E2 y E3. E1 mantiene el material L1,

## ES 2 385 439 T3

E2 mantiene el material L2 y E3 mantiene L2 o L1 dependiendo de si se produce una tubería de dos capas o tres capas. Todos los extrusores. Tenían 20 mm de diámetro y usaron tornillos estándar de polietileno o poliamida.

Para construcciones de dos capas, el material L2 (PA 6, PA 12, etc.) se introdujo en los dos extrusores E2 y E3. El ejemplo 2 de formulación de PPA se introdujo siempre en el extrusor E1 (capa interna).

- 5 Para construcciones de tres capas, la poliamida L2 (PA 6, etc.) se introdujo en el extrusor E2. La poliamida L1 (ejemplo 2 de formulación de PPA) se introdujo en el extrusor E1 (capa interna) y E3 (capa externa).

La calibración el enfriamiento se hicieron con una instalación estándar. El depósito de enfriamiento estaba bajo vacío y en el modo de pulverización.

- 10 El material correspondiente a la capa interna (capa nº 1 fue alimentado desde la parte trasera de la matriz, mientras que la correspondiente entrada a la capa externa (capa n 3) estaba colocada en el lado descendente de la matriz.

Antes de los experimentos de extrusión se secaron todas las calidades de PPA y PA.

- 15 Se muestran a continuación datos para los ejemplo 5-8 (tabla 9). En la tabla 9, las tres zonas marcadas Z1, Z2 y Z3 (desde la parte trasera a la frontal) son cuando se aplica un control de temperatura al extrusor. El adaptador, acodado a la entrada de la matriz, el distribuidor de flujo y las temperaturas de la matriz se muestran también en la tabla 9. Cada extrusor (E1, E2, E3) es controlado de forma independiente.

Tabla 9

	<b>Ejemplo 5</b>	<b>Ejemplo 6</b>	<b>Ejemplo 7</b>	<b>Ejemplo 8</b>
<b>Condiciones de extrusión multicapas</b>	<b>PPA /PA 6</b>	<b>PPA/PA 12 U</b>	<b>PPA/PA 12 P</b>	<b>PPA/PA6/PPA</b>
<b>Extrusor E1/L1</b>				
Z1, °C	309	309	309	310
Z2, °C	329	325	325	325
Salida del adaptador E1, °C	325	325	325	325
Acodado a entrada de matriz L1, °C	325	325	325	325
Velocidad del tornillo rpm	40	60	60	60
<b>Extrusor E2/L2</b>				
Z1, °C	228	209	209	231
Z2, °C	258	259	260	280
Z3, °C	279	279	279	316
Salida del adaptador E2, °C	288	286	286	298
Acodado a entrada de matriz L2, °C	315	315	315	325
Velocidad del tornillo, rpm	40	40	40	50
<b>Extrusor E3/L3</b>				
Z1, °C	229	209	210	308

## ES 2 385 439 T3

Z2, °C	261	261	261	315
Z3, °C	281	280	281	327
Salida del adaptador E3, °C	281	280	270	299
Acodado a entrada de matriz L3, °C	315	315	315	325
Velocidad del tornillo, rpm	40	40	40	60
<b>Matriz</b>				
Distribuidor de flujo L1, °C	320	320	320	325
Distribuidor de flujo L2, °C	315	315	315	325
Distribuidor de flujo L3, °C	310	310	310	324
Placa descendente	310	310	310	324
Salida de la matriz	310	310	310	325
<b>Calibrador</b>				
Vacío del calibrador, bares relativos	-0.38 a -0.5	-0.6 a -0.62	-0.5 a -0.7	-0.2
T del agua de enfriamiento, °C	20 a 24	20 a 24	20 a 24	20 a 24

### Ejemplo 5 según la invención. Co-extrusión de dos capas de PPA (L1)/PA6 (L2)

5 Se comenzó un experimento de extrusión con HDPE en la capa interna (1) y Grilon® F50 PA6 en las dos capas externas (2, 3). Se usó la temperatura intermedia de 280°C para ajustar los parámetros de la matriz. Ambos materiales se extrudieron bien a esta temperatura y se produjo un tubo aceptable. No se observó ninguna adhesión entre la PA 6 y el PE.

Después de elevar las temperaturas (véase la tabla 9), el HDPE en la capa interna (1) se sustituyó con PPA (ejemplo de formulación 2), se obtuvo una estructura de tubo multicapas.

10 La adhesión entre la capa interna L1 (ejemplo 2 de formulación de PPA) y la capa externa L2 (PA 6) de la tubería conjuntamente extrudida se demuestra cortando longitudes de la tubería longitudinalmente por la mitad y plegando y doblando la mitad resultante de la tubería. Las capas no se separaron.

### Ejemplo 6 según la invención. Co-extrusión de dos capas de PPA (L1)/PPA 12 u (L2)

15 Con el mismo ajuste que para la co-extrusión de PA6 en el ejemplo 5, el Grilon® F50 PA6 se sustituyó con Vestamide® L2140, PA 12 sin plastificar (PA 12 U). El enfriamiento en el calibrador tubo que ser ajustado a una temperatura inferior y se pudo producir una tubería aceptable. La adhesión de las dos capas (ejemplo 2 de formulación de PPA y PA 12 U) ensayada de la manera anteriormente descrita era excelente. Las capas no se separaron.

### Ejemplo 7 según la invención. Co-extrusión de dos capas de PPA (L1) /PA 12P (L2)

20 Se sustituyó Vestamide® L2140 (PA 12 U) con Vestamide® LX9013 (PA 12 altamente plastificada (PA 12P)). La tubería se produjo como en el ejemplo 5. La adhesión entre las dos capas (ejemplo 2 de formulación de PPA y PA 12P) ensayada como se describió anteriormente era excelente. Las capas no se separaron.

### Ejemplo 8 según la invención. Co-extrusión de 3 capas de PPA (L1) /PA 6 (L2) /PPA (L1)

El ensayo se comenzó con HDPE en la capa interna (1) y Grilon® F50 PA6 en la capa media (2) y HDPE en la capa externa (3). Se usó la temperatura intermedia de 260°C para ajustar los parámetros de la matriz. Ambos materiales

se extrudieron bien a esta temperatura y se produjo un tubo afectable. No se observó ninguna adhesión entre la PA 6 y el PE.

Después de elevar las temperaturas del HDPE en la capa interna (1) y la capa externa (3) se introdujo PPA (ejemplo 2 de la formulación). Se obtuvo una construcción de tres capas.

- 5 La adhesión entre las tres capas (L1 = formulación 2 de PPA; L2 = PA 6; L3 = ejemplo 2 de formulación de PPA) del tubo co-extrudido ensayado como se describió anteriormente mostraron una adhesión excelente. Las capas no se separaron.

10 Como se describe en la presente memoria descriptiva, en ciertas realizaciones de la presente invención, la estructura hueca comprende una estructura monocapa de la composición L1. Como se usa en la presente memoria descriptiva, una "monocapa" está formada a partir de una capa única de una composición polímera en que la composición polímera es sustancialmente la misma a través del grosor completo de la capa. En ciertas realizaciones de la presente invención, el grosor de la monocapa puede variar en el intervalo de aproximadamente 500 micrómetros a aproximadamente 12,5 mm. En ciertas realizaciones de la presente invención, el grosor de la monocapa varía en el intervalo de aproximadamente 750 micrómetros a aproximadamente 7 mm.

15 Las estructuras huecas de la invención pueden ser usadas en un cierto número de artículos de fabricación, máquinas, etc., como dispositivos de motores propulsados por combustibles fósiles, etc. Los dispositivos de motores propulsados por combustibles fósiles, como se usan en la presente memoria descriptiva, incluyen vehículos de motor como automóviles, motocicletas, autobuses y camiones, aeronaves, embarcaciones, vehículos recreativos e instalaciones agrícolas e industriales. Las estructuras huecas pueden tener superficies que sean rugosas, lisas, onduladas, etc., que sean de un grosor constante o de grosores variables, etc. Además las estructuras huecas de la invención pueden ser usadas para incluir o encapsular un contenido, y el contenido puede variar ampliamente. Por ejemplo, la estructura hueca de la invención puede ser usada como un sistema de protección de cables. En este sentido, la invención se describe también al contener o albergar realmente su contenido previsto, por ejemplo, la invención describe y hace posible una estructura hueca en la forma de un conducto de combustible, comprendiendo 20 opcionalmente combustible dicha conducción de combustible.

La descripción anteriormente redactada de la invención proporciona una manera y un procedimiento de hacer uso de la misma, de forma que cualquier experto en la técnica pueda hacer uso de la misma, siendo proporcionada esta posibilidad, en particular, para la materia objeto de las reivindicaciones anejas, que forman parte de la descripción original y que incluyen una estructura hueca que comprende, como únicas capas:

- 30 (1) al menos una capa L1 que comprende una poliamida aromática y un modificador de impacto y, opcionalmente, (2) al menos una capa L2 que comprende una poliamida alifática.

Análogamente, las realizaciones preferidas posibles de la invención incluyen estructuras huecas en las que la poliamida aromática es poliftalamida; la poliamida alifática es un nilón alifático; el modificador de impacto se selecciona entre el grupo que consiste en EPDM, SEBS y sus mezclas; la poliamida aromática es una poliamida que 35 tiene al menos un 50% en moles de unidades repetidas obtenidas mediante una reacción de policondensación entre al menos un ácido dicarboxílico seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos ftálico, tereftálico e isoftálico y sus mezclas y al menos una diamina alifática; la poliftalamida comprende de aproximadamente 50% en moles a aproximadamente un 95% en moles de unidades de hexametileno-tereftalamida de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 0% en moles de unidades de hexametileno-isoftalamida y de aproximadamente 50% en moles a 40 aproximadamente 5% en moles de unidades de hexametileno-adipamida; el modificador de impacto es un caucho, el caucho es un caucho basado en poliolefina funcionalizada; el caucho basado en poliolefina funcionalizada es un copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno funcionalizado con anhídrido maleico; el caucho basado en poliolefina funcionalizada es un caucho de monómeros de etileno-propileno-dieno funcionalizado con anhídrido maleico; las capas son capas contiguas del orden  $[(L1)_n/(L2)_m]_x$  en que x es cualquier número entero de 1 o más, n es cualquier número entero de 1 o más y m es cualquier número entero de 1 o más, la capa L1 comprende 45 adicionalmente un lubricante externo; el lubricante externo se selecciona entre el grupo que consiste en politetrafluoretileno, polietileno de baja densidad y sus mezclas; la capa L1 comprende adicionalmente un estabilizador en calor que comprende al menos una sal de cobre (I) y al menos un haluro de metal alcalino; el estabilizador en calor comprende al menos un haluro de cobre seleccionado entre el grupo que consiste en yoduro de cobre y bromuro de cobre y el haluro de metal alcalino al menos único se selecciona entre el grupo que consiste en los yoduros y bromuros de litio, sodio y potasio; la estructura hueca consiste, como única capa en una monocapa que comprende una poliamida aromática y un modificador de impacto; la estructura hueca es un tubo flexible; el tubo flexible comprende todo o parte de un conducto de retorno de vapor o un conducto de combustible líquido; un dispositivo propulsado por combustibles fósiles, como un automóvil que comprende el tubo flexible de la invención; y 50 un método para preparar una estructura hueca que comprende, como únicas capas:

- (1) al menos una capa L1 que comprende una poliamida aromática y un modificador de impacto y, opcionalmente, (2) al menos una capa L2 que comprende una poliamida alifática,

que comprende extrudir una poliamida aromática y un modificador de impacto y, opcionalmente, extrudir una poliamida alifática a través de una matriz.

- 5 Como se usa en la presente memoria descriptiva, cuando un cierto polímero se indica que es "obtenido a partir de" o "que comprende", etc., uno o más monómeros (o unidades monómeras), esta descripción es del material polímero acabado en sí y las unidades repetidas en el mismo que constituyen, en la totalidad o en parte, este producto acabado. Un experto en la técnica comprenderá, hablando de forma precisa que un polímero no incluye "monómeros" individuales sin reaccionar, sino que está constituido por unidades repetidas derivadas de monómeros reaccionados.
- 10 Todas las referencias, patentes, solicitudes, ensayos, patrones, documentos, publicaciones, folletos, textos, artículos, etc. mencionados en la presente memoria descriptiva se incorporan a la misma como referencia. Análogamente, todos los folletos, hojas de información técnica, etc. para todos los materiales disponibles en el comercio, se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva. Cuando se establezca un límite o intervalo numérico, están incluidos los puntos extremos. También, todos los valores y sus intervalos en un límite o intervalo numérico están específicamente incluidos como si se hubieran escrito explícitamente.
- 15 La descripción anterior se presenta para hacer posible que un experto en la técnica haga uso de la invención, y se proporciona en el contexto de una aplicación particular y sus requisitos. Diversas modificaciones para las realizaciones preferidas serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica y los principios genéricos definidos en la presente memoria descriptiva pueden ser aplicados a otras realizaciones y aplicaciones, sin salir de las características generales y el alcance de la invención. De este modo, esta invención no está destinada a estar
- 20 limitada a las realizaciones mostradas, sino que debe ser concebida en su alcance más amplio congruente con los principios y características descritos en la presente memoria descriptiva.



**REIVINDICACIONES**

1. Método para preparar una estructura hueca que comprende, como única(s) capa(s).  
 (1) al menos una capa L1 que comprende una poliamida aromática y un modificador de impacto, y  
 (2) al menos una capa L2 que comprende una poliamida alifática;
- 5 que comprende extrudir una poliamida aromática y un modificador de impacto, y extrudir una poliamida alifática a través de una matriz.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha poliamida aromática es una poliftalamida.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque al menos una capa L1 comprende una poliamida aromática obtenida mediante la reacción de policondensación entre hexametenodiamina y una composición de  
 10 ácido tereftálico/isoftálico/adípico en que la relación en moles de los ácidos tereftálico/isoftálico/adípico en dicha composición ácida es 50 a 80/desde 40 a 40/no más de 25.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el modificador de impacto es un caucho.
5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el caucho es un caucho basado en poliolefina funcionalizada.
- 15 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el caucho basado en poliolefina funcionalizada es un caucho de monómeros de etileno-propileno-dieno funcionalizado con anhídrido maleico o un copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno funcionalizado con anhídrido maleico.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas capas son capas contiguas del orden  $[(L1)_n/(L2)_m]_x$   
 20 en que x es cualquier número entero de 1 o más, n es cualquier número entero de 1 o más y m es cualquier número entero.
8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha estructura hueca comprende, como capas únicas, una capa L1 y una capa L2.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha estructura hueca comprende, como capas únicas, tres capas de L1/L2/L1, en que L1 es la capa interna y la externa y L2 es la capa intermedia.
- 25 10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha estructura hueca es un tubo flexible.
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho tubo flexible comprende en la totalidad o en parte un conducto de retorno de vapor o un conducto de combustible líquido.
12. Dispositivo propulsado por combustibles fósiles, que comprende el tubo flexible preparado mediante el método de la reivindicación 11.

Figura 1

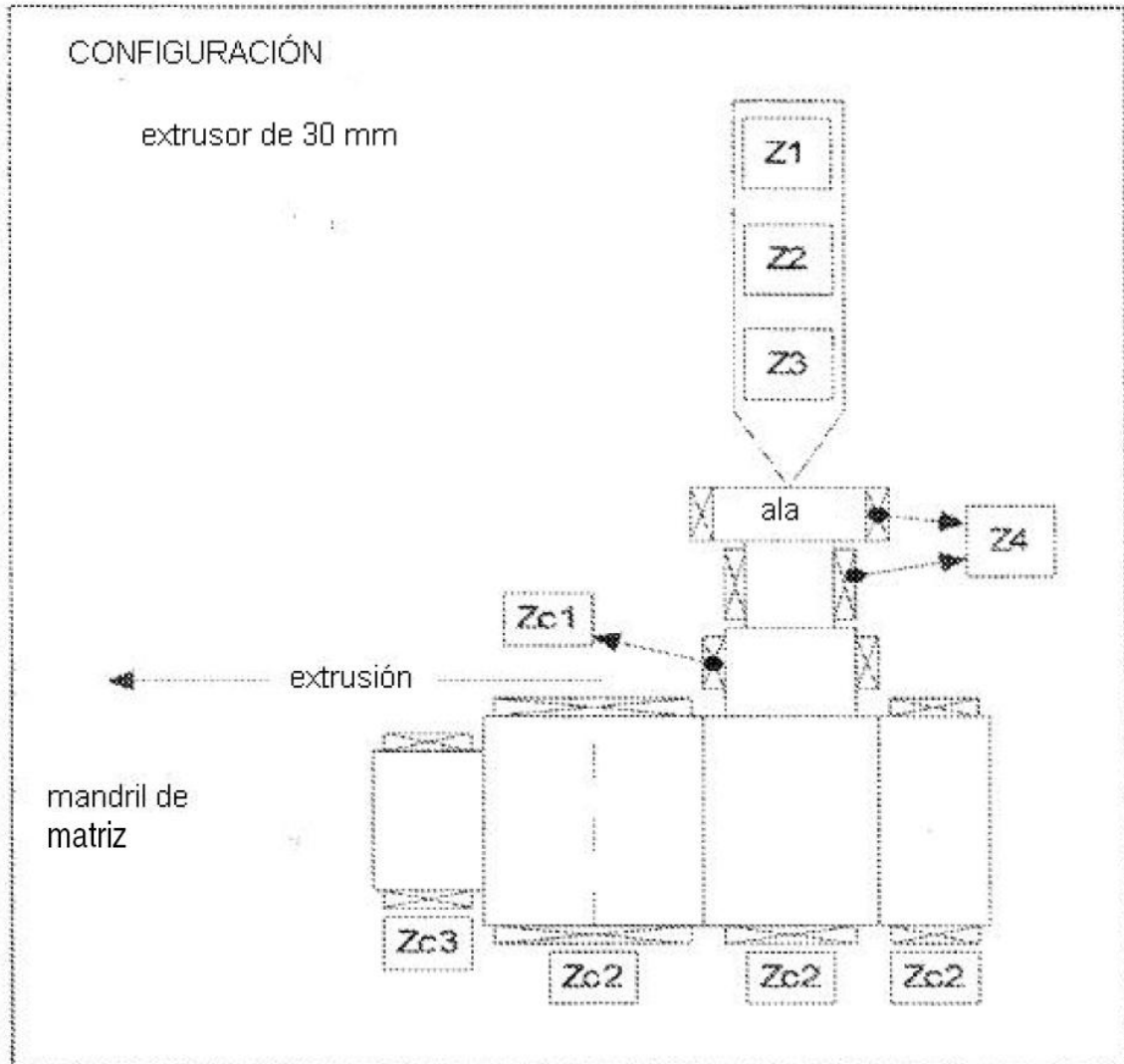


Figura 2

