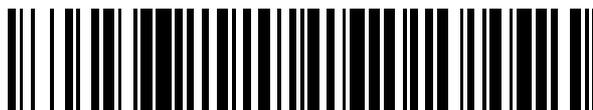


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 159**

51 Int. Cl.:

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**F16L 11/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2007 E 11178276 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2409830**

54 Título: **Tubo flexible de poliamida para aire comprimido**

30 Prioridad:

**20.01.2006 FR 0600517**  
**13.04.2006 US 791820 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.10.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BELLET, GAELLE;**  
**AMOUROUX, NICOLAS y**  
**MONTANARI, THIBAUT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 426 159 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 flexible de poliamida para aire comprimido

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a unos tubos flexibles de poliamida para aire comprimido. Resultan útiles para distribuir el aire comprimido a equipos, máquinas herramientas, diferentes dispositivos y también para los circuitos de freno de los vehículos de alta potencia.

Antecedentes y problemas técnicos

10 La patente US 6066377 describe unos tubos flexibles para los circuitos de freno. Estos tubos flexibles están constituidos por una capa interior de poliamida 11 o 12 (en contacto con el aire de freno) y por una capa exterior de poliamida 11 o 12 y entre estas capas hay una o dos capas de polietileno de alta densidad (HDPE) y eventualmente un refuerzo trenzado de poliéster. El HDPE debe reticularse mediante radiación para que el tubo tenga una resistencia mecánica, en particular, a la rotura y debe contener también una poliolefina funcionalizada para crear una unión entre la poliamida y el HDPE. Los ejemplos no se pueden reproducir y conducen a resultados aleatorios. Las propiedades mecánicas del HDPE son insuficientes y hacen frágil al tubo.

15 La solicitud de patente FR 2812928 describe una tubería estratificada de poliamida para freno de aire comprimido formado por unas capas exterior e interior de poliamida 11 o 12, con unas capas intermedias de poliamida 6 que contienen en peso un 14 % de un plastificante (butilbencenosulfonamida), un 7 % de caprolactamo residual, un 10 % de elastómero EPDM injertado con anhídrido maleico y un 5 % de polietileno injertado con anhídrido maleico. Las capas de poliamida 6 y de poliamida 11 o 12 están pegadas juntas por una capa de unión. La capa de unión es, de preferencia, una poliamida 6-12 o una poliolefina modificada por un anhídrido. El plastificante y el caprolactamo residual de las capas de PA 6 exudan y provocan una deslaminación de las capas y una rigidización de las capas de PA 6. El tubo ya no presenta unas propiedades mecánicas suficientes. Además, la poliamida 6 tiene una recuperación de humedad mucho mayor que la de la PA 11 o de la PA 12 y, por lo tanto, sus propiedades mecánicas se reducen bruscamente.

20 La solicitud de patente GB 2367108 describe una tubería estratificada de poliamida para freno de aire comprimido formada por unas capas exterior e interior de poliamida 11 o 12, con unas capas intermedias de poliamida 6 o 6.6 y un refuerzo trenzado dispuesto también en el interior de la estructura entre las capas de PA 11 o PA 12.

La solicitud de patente EP 1378696 describe un tubo flexible multicapa para aire comprimido que comprende:

30 una capa interior, en contacto con el aire comprimido, de poliamida seleccionada entre la PA 11 y la PA 12;  
una capa exterior de poliamida seleccionada entre los mismos productos que la capa interior y que puede ser idéntica o diferente;  
al menos una capa intermedia, dispuesta entre la capa interior y la capa exterior, seleccionada entre las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz de poliamida, los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter,  
35 las mezclas de poliamidas y de copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter.

Se puede disponer un refuerzo trenzado entre la capa interior y la capa exterior.

40 Así pues, la técnica anterior ha descrito una tubería estratificada de poliamida para freno de aire comprimido formada por unas capas exterior e interior de poliamida 11 o 12, con unas capas interiores de polímeros distintos de la PA 11 o la PA 12. En el interior de la estructura entre las capas de PA 11 o PA 12 se dispone o bien un refuerzo trenzado o bien un polímero reticulado o bien un refuerzo trenzado y un polímero reticulado. Estos tubos se fabrican mediante la coextrusión de las diferentes capas, pero la presencia del trenzado obliga a realizar la coextrusión en varias veces. Del mismo modo, el polímero reticulado se debe coextruir en su estado no reticulado y a continuación reticularse, lo que añade una operación. Se ha descubierto ahora que se podía sustituir la trenza por un polímero con un alto módulo. Este tubo flexible también puede comprender una o varias capas de polímero flexible (polímero de bajo módulo) de tal manera que se conserve la flexibilidad del tubo. En el presente texto "polímero de alto módulo" quiere decir "polímero con un alto módulo de flexión", es decir que tiene un módulo de flexión superior a 1.100 MPa; un "polímero de bajo módulo" quiere decir "polímero con un bajo módulo de flexión" y se refiere a un polímero con un módulo de flexión inferior a 500 MPa.

Breve descripción de la invención

50 La presente invención se refiere al uso de un tubo flexible multicapa para distribuir el aire comprimido, comprendiendo dicho tubo, en este orden:

una capa exterior (1) de poliamida;  
una capa interior (3) de un polímero de alto módulo, encontrándose la capa interior (3) en contacto con el aire comprimido.

5 De manera más particular, la presente invención se refiere a un tubo flexible multicapa para aire comprimido que comprende, en este orden:

- una capa exterior (1) de poliamida;
- una capa interior (3) de un polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa, encontrándose la capa interior (3) en contacto con el aire comprimido.

De acuerdo con la invención, la poliamida de la capa exterior (1) se selecciona entre:

- 10
- la PA 11;
  - la PA 12;
  - una poliamida A que responde a la fórmula  $X.Y/Z$  o  $6.Y2/Z$ , en la cual:
    - . X designa los residuos de una diamina alifática con entre 6 y 10 átomos de carbono;
    - . Y designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 10 y 14 átomos de carbono;
    - 15 . Y2 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 15 y 20 átomos de carbono;
    - . Z designa al menos un motivo seleccionado entre los residuos de un lactamo o los residuos de un alfa-omega aminoácido carboxílico, y el motivo  $X1.Y1$  en el cual X1 designa los residuos de una diamina alifática e Y1 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático, estando las proporciones en peso  $Z/(X+Y+Z)$  y  $Z/(6+Y2+Z)$  comprendidas entre un 0 y un 15 %; y
- 20
- una poliamida B semiaromática que puede, en particular, responder a la fórmula  $X/Y,Ar$ , en la cual:
    - . Y designa los residuos de una diamina alifática con entre 8 y 20 átomos de carbono;
    - . Ar designa los residuos de un diácido carboxílico aromático;
    - . X designa o bien los residuos del ácido aminoundecanoico  $NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$ , del lactamo 12 o del aminoácido correspondiente, o bien el motivo  $Y,x$  residuo de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) con entre 8 y 20 átomos de carbono, o bien el motivo  $Y,l$  residuo de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico.
- 25

De acuerdo con una variante, al menos una de las capas contiene un producto que facilita la adherencia sobre la capa adyacente.

30 De acuerdo con un segundo modo, la presente invención se refiere al uso de un tubo flexible multicapa para distribuir el aire comprimido que comprende, en este orden:

- 35
- una capa exterior (1) de poliamida;
  - una capa intermedia (3) de un polímero de alto módulo;
  - eventualmente una capa (4) de un polímero flexible;
  - una capa interior (5) seleccionada entre las poliamidas, las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz de poliamida, los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, las mezclas de poliamidas y de copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, encontrándose la capa interior (5) en contacto con el aire comprimido.

40 De este modo, de acuerdo con esta segundo modo de la invención, el tubo flexible descrito más arriba que comprende dos o tres capas, puede comprender, además, a partir de la capa interior (3) del polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa y en este orden:

- 45
- eventualmente una capa (4) de un polímero con un módulo de flexión inferior a 500 MPa; y
  - una capa interior (5) de un polímero seleccionado entre las poliamidas, las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz de poliamida, los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, y las mezclas de poliamidas y de copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter; encontrándose la capa interior (5) en contacto con el aire comprimido.

De acuerdo con una variante, al menos una de las capas contiene un producto que facilita la adherencia sobre la capa adyacente.

50 De acuerdo con una variante de estos dos modos de la invención se puede disponer un refuerzo trenzado en la capa de polímero de alto módulo. Es decir que la capa de polímero de alto módulo se sustituye por estas 3 capas adyacentes constituida de forma sucesiva por una capa de polímero de alto módulo, por un trenzado y por una capa

de polímero de alto módulo.

Descripción detallada de la invención

En lo que se refiere a la capa exterior (1) de poliamida, se pueden citar la PA 11 y la PA 12.

También se puede citar la poliamida A de fórmula  $X.Y/Z$  o  $6.Y_2/Z$ , en la cual:

- 5 X designa los residuos de una diamina alifática con entre 6 y 10 átomos de carbono;  
 Y designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 10 y 14 átomos de carbono;  
 Y<sub>2</sub> designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 15 y 20 átomos de carbono;  
 Z designa al menos un motivo seleccionado entre los residuos de un lactamo, los residuos de un alfa-omega aminoácido carboxílico, el motivo X<sub>1</sub>.Y<sub>1</sub> en el cual X<sub>1</sub> designa los residuos de una diamina alifática e Y<sub>1</sub> designa los  
 10 residuos de un diácido carboxílico alifático, estando las proporciones en peso  $Z/(X+Y+Z)$  y  $Z/(6+Y_2+Z)$  comprendidas entre un 0 y un 15 %.

Se puede citar a título de ejemplo la PA 6.10 (motivos hexametileno diamina y ácido sebácico), la PA 6.12 (motivos hexametileno diamina y ácido dodecanodioico), la PA 6.14 (motivos hexametileno diamina y diácido C14), la PA 6.18 (motivos hexametileno diamina y diácido C18) y la PA 10.10 (motivos 1,10-decanodiamina y ácido sebácico).

- 15 De preferencia, la poliamida A se selecciona entre las PA 6.14, PA 6.18 y PA 10.10.

También se puede citar una poliamida B semiaromática.

La poliamida B puede responder, en particular, a la fórmula  $X/Y,Ar$ , en la cual:

- . Y designa los residuos de una diamina alifática con entre 8 y 20 átomos de carbono;
- . Ar designa los residuos de un diácido carboxílico aromático;
- 20 . X designa o bien los residuos del ácido aminoundecanoico  $NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$ , del lactamo 12 o del aminoácido correspondiente, o bien el motivo Y<sub>x</sub> residuo de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) con entre 8 y 20 átomos de carbono, o bien el motivo Y<sub>l</sub> residuo de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico.

De preferencia, la poliamida B designa:

- 25 - la 11/10,T que es el resultado de la condensación del ácido aminoundecanoico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico;
- el 12/12,T que es el resultado de la condensación del lactamo 12, de la 1,12-dodecanodiamina y del ácido tereftálico;
- 30 - el 10,10/10,T que es el resultado de la condensación del ácido sebácico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico;
- el 10,l/10,T que es el resultado de la condensación del ácido isoftálico, de la 1,10-decanodiamina y del ácido tereftálico.

Esta lista no es exhaustiva y también se pueden mencionar las poliamidas B semiaromáticas PA 6,l/6,T, PA 6,6/6,l/6,T y PA 6/6,T.

- 35 La viscosidad inherente de la poliamida de la capa exterior (1) puede estar comprendida entre 1 y 2, y de manera ventajosa, entre 1,2 y 1,8. La viscosidad inherente se mide a 20 °C para una concentración del 0,5 % en metacresol. La poliamida de la capa exterior (1) puede contener entre un 0 y un 30 % en peso de al menos un producto seleccionado entre los plastificantes y los modificadores de impacto para respectivamente entre un 100 y un 70 % de poliamida. Esta poliamida puede contener los aditivos habituales protectores frente a los rayos UV, estabilizadores,  
 40 antioxidantes, retardadores del fuego.

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

- 45 En lo que se refiere al plastificante, se selecciona entre los derivados de benceno sulfonamida, como la n-butyl benceno sulfonamida (BBSA), el etil tolueno sulfonamida o el N-ciclohexil tolueno sulfonamida; los ésteres de ácidos hidroxi-benzoicos, como el parahidroxibenzoato de etil-2 hexilo y el parahidroxibenzoato de decil-2 hexil; los ésteres o éteres del alcohol de tetrahidrofurfurilo, como el alcohol de oligoetileno oxitetrahidrofurfurilo; los ésteres del ácido

cítrico o del ácido hidroximalónico, como el oligoetileno oxi malonato. También se pueden citar el decil hexil parahidroxibenzoato y el etil hexil parahidroxibenzoato. Un plastificante especialmente preferente es la n-butil benceno sulfonamida (BBSA).

5 En lo que se refiere al modificador de impacto, se pueden citar, por ejemplo, las poliolefinas, las poliolefinas reticuladas, los elastómeros EPR, EPDM, SBS y SEBS pudiendo estos elastómeros estar injertados para facilitar su compatibilización con la poliamida, los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter. Estos copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter son conocidos por sí mismos, también se les conoce con la denominación de PEBA (poliéter bloque amida) y los vende la solicitante bajo la denominación de PEBAX®. 10 También se pueden citar los elastómeros acrílicos, por ejemplo los del tipo NBR, HNBR, X-NBR. Las poliolefinas útiles como modificadores de impacto son, por ejemplo, los copolímeros etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico (o metacrilato de glicidilo). Los vende la solicitante bajo la denominación de Lotader®.

15 En lo que se refiere a la poliamida eventualmente catalizada, es una poliamida diferente de la poliamida de base de la capa (1). De manera ventajosa, es una poliamida que contiene un catalizador de policondensación como un ácido mineral u orgánico, por ejemplo ácido fosfórico. El catalizador se puede añadir en la poliamida tras su preparación mediante cualquier procedimiento o, simplemente y es lo que se prefiere, ser el residuo del catalizador utilizado para su preparación. Se podrán producir reacciones de polimerización y/o de despolimerización sobre todo durante la mezcla de esta poliamida catalizada y de la poliamida de la capa exterior. La cantidad de catalizador puede estar comprendida entre 5 ppm y 15.000 ppm de ácido fosfórico con respecto a la poliamida catalizada. La cantidad de 20 catalizador puede ser hasta 3.000 ppm y de manera ventajosa entre 50 y 1.000 ppm. Para otros catalizadores, por ejemplo el ácido bórico, las proporciones serán diferentes y se pueden seleccionar de manera adecuada de acuerdo con las técnicas habituales de la policondensación de las poliamidas.

La proporción de plastificante puede estar comprendida (en peso) entre un 5 y un 20 % (de manera ventajosa entre un 10 y un 15 %), el modificador de impacto entre un 0 y un 5 %, la poliamida eventualmente catalizada entre un 0 y un 5 % y el complemento al 100 % en poliamida de la capa exterior.

25 De manera ventajosa, la poliamida de la capa exterior es la PA 12. Si se añade poliamida eventualmente catalizada en esta poliamida, entonces esta poliamida es de manera ventajosa PA 11.

30 En lo que se refiere a la preparación de las composiciones de la capa exterior, estas se pueden preparar mediante la mezcla en estado fundido de los componentes de acuerdo con las técnicas habituales de los materiales termoplásticos. La capa exterior también puede comprender los aditivos habituales de las poliamidas como estabilizadores ultravioleta, antioxidantes, pigmentos, retardadores del fuego.

En lo que se refiere a la capa interior (5) y, en primer lugar, a las poliamidas, se pueden seleccionar entre las de la capa exterior (1). La poliamida de esta capa (5) puede ser idéntica o distinta a la de la capa (1). La poliamida de la capa (5) también puede ser la PA 6 o la PA 6.6.

35 En cuanto a las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida son de manera ventajosa unas mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida y fase dispersa de poliolefina. En las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida y fase dispersa de poliolefina el término poliolefina designa tanto a los homopolímeros como a los copolímeros, tanto a los termoplásticos como a los elastómeros. Son, por ejemplo, unos copolímeros de etileno y de una alfaolefina. Estas poliolefinas pueden ser unas PE, EPR o EPDM. También pueden estar funcionalizadas totalmente o en parte. También se entiende por polietileno los copolímeros del etileno y de un (met)acrilato de alquilo. Estos copolímeros también pueden contener unas funciones, por ejemplo ácido o anhídrido de ácido o epoxi. La fase dispersa puede ser una mezcla de una o varias poliolefinas funcionalizadas. De manera ventajosa, la matriz poliamida representa entre un 50 y un 85 % en peso para respectivamente entre un 50 y un 40 15 % de fase dispersa. De preferencia, la matriz poliamida representa entre un 55 y un 80 % en peso para respectivamente entre un 45 y un 20 % de fase dispersa. En estas mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida, la poliamida es, de preferencia, PA 6. 45

En cuanto a los copolímeros de bloques de poliamida y de bloques de poliéter, estos son el resultado de la copolicondensación de bloques de poliamida con extremos reactivos y unos bloques de poliéter con extremos reactivos, como, entre otros:

- 50
- 1) bloques de poliamida con extremos de cadena diamina y unos bloques de polioxialquileno con extremos de cadenas dicarboxílicas;
  - 2) bloques de poliamida con extremos de cadenas dicarboxílicas y unos bloques de polioxialquileno con extremos de cadenas diaminas;
  - 3) bloques de poliamida con extremos de cadena dicarboxílicas y polieterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, polieteresteramidas. Se utilizan, de manera ventajosa, estos copolímeros.

- En cuanto a las mezclas de poliamidas y de copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, esto lleva a sustituir una parte de la poliamida por un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter, es decir a utilizar una mezcla que comprende al menos una de las poliamidas anteriores citadas para la capa (5) y al menos un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter. Se pueden citar, por ejemplo, las mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero de bloques PA 6 y bloques PTMG, las mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero de bloques PA 12 y bloques PTMG, y las mezclas de (i) PA 12 y (ii) copolímero de bloques PA 6 o PA 12 y bloques PTMG.
- En lo que se refiere a la capa intermedia (4) de polímero flexible, se pueden citar a título de ejemplo los polímeros con un módulo de flexión inferior a 500 MPa y, de manera ventajosa, comprendido entre 80 y 300 MPa. A título de ejemplo, se pueden citar los copolímeros del etileno y los copolímeros de propileno.
- En lo que se refiere a la capa interior (3) de polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa, se pueden citar una poliamida, el policarbonato (PC), el polisulfuro de fenileno (PPS), el polioxido de fenileno (PPO), el polibutileno tereftalato (PBT) y el polietileno tereftalato (PET).
- De manera ventajosa, la poliamida de la capa interior (3) se selecciona entre PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, una poliamida aromática y una poliamida semiaromática como las mencionadas como poliamida B descrita con anterioridad.
- De manera más preferente, el polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa de la capa interior (3) se selecciona entre el policarbonato (PC), el polioxido de fenileno (PPO), una poliamida aromática y una poliamida semiaromática.
- En lo que se refiere a la presencia eventual de ligante, se designa así a cualquier producto que permite la adherencia de las capas. El ligante puede ser una poliolefina funcionalizada portadora de una función de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. Esta se puede mezclar con una poliolefina funcionalizada. El ligante también puede ser una copoliamida.
- En lo que se refiere a la copoliamida, las copoliamidas que se pueden utilizar en la presente invención tienen una temperatura de fusión (norma DIN 53736B) comprendida entre 60 y 200 °C, y su viscosidad relativa en solución puede estar comprendida entre 1,3 y 2,2 (norma DIN 53727, disolvente m-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, temperatura 25 °C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología en estado fundido es, de preferencia, próximo a la de los materiales de las capas que se quieren unir.
- Las copoliamidas proceden, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos de lactamos o de diácidos carboxílicos y diaminas.
- De acuerdo con un primer tipo, las copoliamidas son el resultado de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamos con entre 6 y 12 átomos de carbono o de un lactamo y de un ácido aminocarboxílico que no tiene el mismo número de átomos de carbono en presencia eventual de un limitador de cadena que puede ser, por ejemplo, una monoamina o una diamina o un monoácido carboxílico o un diácido carboxílico. Entre los limitadores de cadena se pueden citar, en particular, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido esteárico, la dodecanodiamina. Las copoliamidas de este primer tipo también pueden comprender unos motivos que son residuos de diaminas y diácidos carboxílicos.
- A título de ejemplo de ácido dicarboxílico, se pueden citar el ácido adípico, el ácido nonanodioico, el ácido sebácico y el ácido dodecanodioico.
- A título de ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico, se pueden citar el ácido aminocaproico, el ácido aminoundecanoico y el ácido aminododecanoico.
- A título de ejemplo de lactamo, se pueden citar el caprolactamo y el lauril lactamo.
- De acuerdo con un segundo tipo, las copoliamidas son el resultado de la condensación de al menos un ácido alfa omega aminocarboxílico (o un lactamo), al menos una diamina y al menos un diácido carboxílico. El ácido alfa omega aminocarboxílico, el lactamo y el diácido carboxílico se pueden seleccionar entre los mencionados con anterioridad. La diamina puede ser una diamina alifática ramificada, lineal o cíclica o incluso arílica. A título de ejemplos, se pueden citar la hexametilenodiamina, la piperazina, la isoforona diamina (IPD), la metil pentametilenodiamina (MPDM), el bis(aminociclohexil) metano (BACM), el bis(3-metil-4 aminociclohexil) metano (BMACM). Los procedimientos de fabricación de las copoliamidas se conocen de la técnica anterior y estas copoliamidas se pueden fabricar mediante policondensación, por ejemplo en autoclave.
- De acuerdo con un tercer tipo, las copoliamidas son una mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12. En lo que se refiere a la mezcla de copoliamidas 6/12, comprendiendo una en peso más

## ES 2 426 159 T3

- de 6 que de 12 y comprendiendo la otra más de 12 que de 6, la copoliámida 6/12 es el resultado de la condensación del caprolactamo con el lauril lactamo. Es evidente que "6" designa los motivos derivados del caprolactamo y "12" designa los motivos derivados del lauril lactamo. No se saldría del marco de la invención si se sustituyera el caprolactamo por completo o en parte por el ácido aminocaproico, lo mismo sucede para el lauril lactamo que se puede sustituir por el ácido aminododecanoico. Estas copoliámidas pueden comprender otros motivos siempre y cuando se respeten las relaciones de las proporciones de 6 y 12.
- 5 De manera ventajosa, la copoliámida rica en 6 comprende entre un 60 y un 90 % en peso de 6 para respectivamente entre un 40 y un 10 % de 12.
- 10 De manera ventajosa, la copoliámida rica en 12 comprende entre un 60 y un 90 % en peso de 12 para respectivamente entre un 40 y un 10 % de 6.
- En cuanto a las proporciones de la copoliámida rica en 6 y de la copoliámida rica en 12, estas pueden ser, en peso, entre un 40/60 y un 60/40, y de preferencia 50/50.
- Estas mezclas de copoliámidas también pueden comprender hasta 30 partes en peso de otras (co)poliámidas o de poliolefinas injertadas para 100 partes de las copoliámidas ricas en 6 y ricas en 12.
- 15 Estas copoliámidas tienen una temperatura de fusión (norma DIN 53736B) comprendida entre 60 y 200 °C, y su viscosidad relativa en solución puede estar comprendida entre 1,3 y 2,2 (norma DIN 53727, disolvente m-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, temperatura 25 °C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología en estado fundido es, de preferencia, próxima a la de los materiales de las capas adyacentes. Estos productos se fabrican mediante las técnicas habituales de las poliámidas. Se describen algunos procedimientos en las patentes US 4424864, US 20 4483975, US 4774139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 y US 5254641.
- De acuerdo con una variante, al menos una de las capas contiene un producto que facilita la adherencia sobre la capa adyacente. Este producto puede ser uno de los ligantes que se ha definido con anterioridad.
- El diámetro interior de los tubos de la presente invención puede estar comprendido entre 4 y 30 mm, y de manera ventajosa entre 5 y 25 mm. Su espesor puede estar comprendido entre 0,5 y 5 mm.
- 25 Estos tubos se fabrican mediante coextrusión. En aquellos que contienen un refuerzo trenzado, este se dispone tras haber extruido las capas más interiores y a continuación por encima de este trenzado se coextruyen las otras capas mediante un dispositivo denominado "de cabezal transversal". También se pueden poner varias capas intermedias, uno o varios trenzados. Todas estas técnicas son conocidas por sí mismas.
- 30 Los tubos tienen una muy buena resistencia química de su capa exterior en particular al cloruro de zinc. También tienen una muy buena resistencia mecánica que, en particular, permite su conexión por medio de conectores de garras.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un tubo flexible multicapa para distribuir el aire comprimido a equipos, máquinas herramientas, diferentes dispositivos y también para los circuitos de freno de los vehículos de alta potencia, estando dicho tubo constituido, en este orden, por:

- 5 - una capa exterior (1) de poliamida;
- una capa interior (3) de un polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa, encontrándose la capa interior (3) en contacto con el aire comprimido, seleccionándose la poliamida de la capa exterior (1) entre:

- 10 - una poliamida A que responde a la fórmula X.Y/Z o 6.Y2/Z, en la cual:
  - . X designa los residuos de una diamina alifática con entre 6 y 10 átomos de carbono;
  - . Y designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 10 y 14 átomos de carbono;
  - . Y2 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 15 y 20 átomos de carbono;
  - 15 . Z designa al menos un motivo seleccionado entre los residuos de un lactamo, los residuos de un alfa-omega aminoácido carboxílico y el motivo X1.Y1, en el cual X1 designa los residuos de una diamina alifática e Y1 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático,

estando las proporciones en peso  $Z/(X+Y+Z)$  y  $Z/(6+Y2+Z)$  comprendidas entre un 0 y un 15 %; y una poliamida B semiaromática; y seleccionándose el polímero de la capa interior (3) entre las PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, una poliamida aromática y una poliamida semiaromática.

2. Uso de un tubo flexible multicapa para distribuir el aire comprimido a equipos, máquinas herramientas, diferentes dispositivos y también para los circuitos de freno de los vehículos de alta potencia, estando dicho tubo constituido, en este orden, por:

- 25 - una capa exterior (1) de poliamida;
- una capa interior (3) de un polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa;
- eventualmente una capa (4) de copolímero de etileno o de copolímero de propileno; y
- una capa interior (5) de un polímero seleccionado entre las poliamidas, las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz poliamida, los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, y las mezclas de poliamidas y de copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter, encontrándose la capa interior (5) en contacto con el aire comprimido; seleccionándose la poliamida de la capa exterior (1) entre:

- 30 - una poliamida A que responde a la fórmula X.Y/Z o 6.Y2/Z, en la cual:
  - . X designa los residuos de una diamina alifática con entre 6 y 10 átomos de carbono;
  - 35 . Y designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 10 y 14 átomos de carbono;
  - . Y2 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 15 y 20 átomos de carbono;
  - . Z designa al menos un motivo seleccionado entre los residuos de un lactamo, los residuos de un alfa-omega aminoácido carboxílico y el motivo X1.Y1, en el cual X1 designa los residuos de una diamina alifática e Y1 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático;

40 estando las proporciones en peso  $Z/(X+Y+Z)$  y  $Z/(6+Y2+Z)$  comprendidas entre un 0 y un 15 %; y una poliamida B semiaromática; y presentando el polímero un módulo de flexión superior a 1.100 MPa, seleccionándose entre las PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, una poliamida aromática y una poliamida semiaromática.

3. Tubo flexible multicapa para aire comprimido constituido, en este orden, por:

- 45 - una capa exterior (1) de poliamida;
- una capa de polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa;
- un trenzado; y
- una capa de polímero con un módulo de flexión superior a 1.100 MPa, encontrándose dicha capa en contacto con el aire comprimido; seleccionándose la poliamida de la capa exterior (1) entre:

- 50 - una poliamida A que responde a la fórmula X.Y/Z o 6.Y2/Z, en la cual:
  - . X designa los residuos de una diamina alifática con entre 6 y 10 átomos de carbono;

- . Y designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 10 y 14 átomos de carbono;
  - . Y2 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático con entre 15 y 20 átomos de carbono;
  - . Z designa al menos un motivo seleccionado entre los residuos de un lactamo, los residuos de un alfa-omega aminoácido carboxílico y el motivo X1.Y1, en el cual X1 designa los residuos de una diamina alifática e Y1 designa los residuos de un diácido carboxílico alifático;
- 5 estando las proporciones en peso  $Z/(X+Y+Z)$  y  $Z/(6+Y2+Z)$  comprendidas entre un 0 y un 15 %; y una poliamida B semiaromática; y presentando el polímero un módulo de flexión superior a 1.100 MPA, seleccionándose entre las PA 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, una poliamida aromática y una poliamida semiaromática.
- 10 4. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la poliamida A se selecciona entre las PA 6.14, PA 6.18 y PA 10.10.
5. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la poliamida B semiaromática responde a la fórmula X/Y, Ar en la cual:
- . Y designa los residuos de una diamina alifática con entre 8 y 20 átomos de carbono;
  - . Ar designa los residuos de un diácido carboxílico aromático;
  - . X designa o bien los residuos del ácido aminoundecanoico  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ , del lactamo 12 o del aminoácido correspondiente,
- 15 o bien el motivo Y,x residuo de la condensación de la diamina con un diácido alifático (x) con entre 8 y 20 átomos de carbono, o bien el motivo Y,l residuo de la condensación de la diamina con el ácido isoftálico.
- 20 6. Uso o tubo de acuerdo la reivindicación 5, **caracterizado por que** la poliamida B se selecciona entre las PA 6,I/6,T, PA 6,6/6,I/6,T, PA 6/6,T, PA 11/10,T, PA 12/12,T, PA 10,10/10,T y PA 10,I/10,T.
7. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la poliamida semiaromática de la capa interior (3) es una poliamida B de acuerdo con la reivindicación 5.
- 25 8. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos una de las capas contiene un producto que facilita la adherencia sobre la capa adyacente.
9. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la poliamida de la capa exterior (1) contiene al menos un producto seleccionado entre un plastificante, un modificador de impacto y una poliamida, conteniendo dicha poliamida, distinta de la poliamida de la capa (1), un catalizador de policondensación.
- 30 10. Uso o tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la poliamida de la capa exterior (1) contiene los aditivos habituales protectores frente a los rayos UV, estabilizadores, antioxidantes, retardadores del fuego.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la poliamida de la capa (5) es idéntica a la poliamida de la capa (1).
- 35 12. Uso de un tubo flexible multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 para distribuir el aire comprimido a equipos, máquinas herramientas, diferentes dispositivos y también para los circuitos de freno de los vehículos de alta potencia.