

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 194**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

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: **13.02.2004 E 04290391 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1449885**

54 Título: **Utilización de nanotubos de carbono en mezclas de poliamida y de poliolefina**

30 Prioridad:

18.02.2003 FR 0301933

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

09.01.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

BRULE, BENOÎT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 437 194 T3

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

DESCRIPCIÓN

Utilización de nanotubos de carbono en mezclas de poliamida y de poliolefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la utilización de nanotubos de carbono en al menos una capa de una estructura, estando dicha capa formada a partir de una mezcla de poliamida y de poliolefina. Esta estructura puede ser un tubo mono o multiestratificado para la transferencia de fluidos.

10 Como ejemplo de tubos para la transferencia de fluido, pueden mencionarse los tubos para gasolina, y en particular para transportar la gasolina del depósito hasta el motor de los automóviles. Como otros ejemplos de transferencia de fluido, pueden mencionarse los fluidos empleados en la *fuel cell* (pila de combustible), el sistema de CO₂ para la refrigeración y el aire acondicionado, sistemas hidráulicos, circuito de refrigeración, aire acondicionado y las transferencias de potencia a presión media.

15 Por razones de seguridad y de conservación del medio ambiente, los constructores de automóviles imponen a estos tubos a la vez características mecánicas como la resistencia al estallido y la flexibilidad con una buena resistencia a impactos en frío (-40°C) así como a temperatura elevada (125°C), y también una muy reducida permeabilidad a los hidrocarburos y a sus aditivos, en particular alcoholes como metanol y etanol. Estos tubos también deben tener una buena resistencia a los carburantes y a los aceites de lubricación del motor.

20 En los vehículos a motor, bajo el efecto de la bomba de inyección, la gasolina circula a gran velocidad en las canalizaciones que conectan el motor con el depósito. En algunos casos, el roce gasolina/pared interna del tubo puede generar cargas electrostáticas, cuya acumulación puede provocar una descarga eléctrica (chispa) capaz de inflamar la gasolina con consecuencias catastróficas (explosión). Por lo tanto, es necesario hacer conductora a la superficie interna del tubo en contacto con la gasolina.

Estos tubos se fabrican mediante coextrusión de las diferentes capas de acuerdo con las técnicas habituales de los termoplásticos.

25 Se ha descubierto que la utilización de mezclas de poliamida y de poliolefina que contienen nanotubos de carbono que permitía obtener a la vez buenas propiedades de barrera y propiedades antiestáticas.

Técnica anterior y problema técnico

30 La patente EP 470606 describe tubos que tienen una capa de poliamida antiestática. Esta capa antiestática está constituida por poliamida cargada con el 20% en peso de negro de humo. Se obtiene una capa antiestática sin embargo la incorporación del 20% de negro de humo provoca un aumento del módulo de flexión de la poliamida y el tubo ya no supera los tests de impacto.

35 La ventaja de los nanotubos de carbono es que basta con colocar del 2 a 6% en peso de ellos en la poliamida para hacerla antiestática y que, a este contenido, la poliamida conserva sus propiedades mecánicas. En particular un tubo que comprende esta capa no resulta fragilizado y supera los tests de impacto. La patente US 6090459 describe tubos que comprenden capas de poliamida 12 y/o de PVDF y que comprenden también una capa de PA 12 o de PVDF antiestática. Estas capas antiestáticas se obtienen por incorporación en el PA 12 o el PVDF de fibras de grafito cristalino de diámetro del orden de 10 nanómetros. La proporción de estas fibras en el PA 12 o el PVDF está entre el 3 y el 5% en peso.

40 Esta solución es una ventaja técnica con respecto a la técnica anterior precedente EP 470606, sin embargo, el coste de estas fibras es elevado. Se ha descubierto actualmente que en las mezclas de poliamida, de poliolefina y de nanotubos de carbono, estos últimos se concentran en la poliamida. De este modo una mezcla de poliamida, de poliolefina y de nanotubos de carbono con matriz de poliamida tiene las mismas propiedades antiestáticas que una mezcla de poliamida y de nanotubos de carbono pero contiene muchos menos de estos, es por lo tanto más económico. Además estas mezclas de poliamida, de poliolefina y de nanotubos de carbono son una mucho mejor barrera para las gasolinas que contienen alcohol que las mezclas de poliamida y de poliolefina que no contienen
45 nanotubos de carbono.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de nanotubos de carbono en al menos una capa de una estructura, estando dicha capa formada a partir de una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) para mejorar las propiedades de barrera a las gasolinas que contienen alcohol de dicha estructura.

Ventajosamente la proporción de nanotubos de carbono es suficiente para que la resistividad superficial sea del orden de 10^6 a $10^7 \Omega$.

5 La invención se refiere también a la utilización de una estructura que comprende al menos una capa de esta mezcla y opcionalmente al menos una capa de otro material. Estas estructuras pueden estar en forma de botellas, depósitos, contenedores, mangueras y recipientes de cualquier tipo. Estas estructuras pueden fabricarse de acuerdo con las técnicas habituales de termoplásticos tales como inyección, extrusión por soplado y coextrusión.

La presente invención, de acuerdo con una realización particular, se refiere a la utilización de un tubo multiestratificado que comprende en su dirección radial del exterior hacia el interior:

- una capa externa (1) formada por una poliamida seleccionada entre PA 11 y PA 12,
- 10 • una capa (2) formada por un aglutinante,
- una capa opcional (3) formada por un EVOH,
- opcionalmente una capa de aglutinante (no existe si la capa (3) no está presente),
- una capa interna (4), estando dicha capa interna (4) formada por la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B), siendo esta mezcla con matriz de poliamida y conteniendo los nanotubos de carbono,
- 15 • siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí en su zona de contacto respectiva.

De acuerdo con una variante, la capa (4) es sustituida por una capa (4bis) y una capa (5) tales que:

- la capa (4 bis) está formada por poliamida (A1) o por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y no contiene nanotubos de carbono,
- 20 • la capa (5) está dispuesta en el interior del tubo y está formada por la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y contiene los nanotubos de carbono,
- una capa opcional de aglutinante que está dispuesta entre las capas (4 bis) y (5).

Es decir que, de acuerdo con esta variante, la invención se refiere a la utilización de un tubo multiestratificado que comprende en su dirección radial del exterior hacia el interior:

- una capa externa (1) formada por una poliamida seleccionada entre PA 11 y PA 12,
- 25 • una capa (2) formada por un aglutinante,
- una capa opcional (3) formada por un EVOH,
- opcionalmente una capa de aglutinante (no existe si la capa (3) no está presente),
- una capa (4 bis) formada por poliamida (A1) o por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y que no contiene nanotubos de carbono,
- 30 • opcionalmente una capa de aglutinante,
- una capa (5) dispuesta en el interior del tubo y formada por la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y que contiene los nanotubos de carbono,
- siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí en su zona de contacto respectiva.

35 Ventajosamente la proporción de nanotubos de carbono es suficiente para que la resistividad superficial de la capa interna (la capa en contacto con el fluido transportado) de los tubos sea del orden de 10^6 a $10^7 \Omega$.

Descripción detallada de la invención

Tratándose de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) que contiene nanotubos de carbono, se entiende por poliamida los productos de condensación:

- de uno o varios aminoácidos, tales como los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico o de una o varias lactamas tales como caprolactama, oenanolactama y laurilactama;

5 - de una o varias sales o mezclas de diaminas tales como hexametildiamina, dodecametilendiamina, metaxilendiamina, bis-p aminociclohexilmetano y trimetilhexametildiamina con diácidos tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

Como ejemplo de poliamida, pueden mencionarse PA 6 y PA 6-6.

10 También pueden utilizarse ventajosamente copoliamidas. Pueden mencionarse las copoliamidas que resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y de un ácido alfa omega aminocarboxílico. También pueden mencionarse las copoliamidas que resultan de la condensación de al menos un ácido alfa omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.

Como ejemplo de lactamas, pueden mencionarse aquellas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono en el anillo principal y que pueden ser sustituidas. Pueden mencionarse por ejemplo β,β -dimetilpropiolactama, α,α -dimetilpropiolactama, amilolactama, caprolactama, caprillactama y laurilactama.

15 Como ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico pueden mencionarse ácido amino-undecanoico y ácido aminododecanoico. Como ejemplo de ácido dicarboxílico pueden mencionarse ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido butanodioico, ácido 1,4 ciclohexildicarboxílico, ácido tereftálico, sal de sodio o de litio del ácido sulfoisoftálico, ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen un contenido de dímero de al menos el 98% y son preferentemente hidrogenados) y ácido dodecanodioico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

20 La diamina puede ser una diamina alifática que tiene de 6 a 12 átomos, ésta puede ser arílica y/o cíclica saturada. Como ejemplos pueden mencionarse hexametildiamina, piperazina, tetrametilendiamina, octametildiamina, decametildiamina, dodecametilendiamina, 1,5 diaminohexano, 2,2,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, diaminapoliol, isoforona diamina (IPD), metilpentametildiamina (MPDM), bis(aminociclohexil)metano (BACM), bis(3-metil-4 aminociclohexil)metano (BMACM).

25 Como ejemplos de copoliamidas, pueden mencionarse copolímeros de caprolactama y de laurilactama (PA 6/12), copolímeros de caprolactama, de ácido adípico y de hexametildiamina (PA 6/6-6), copolímeros de caprolactama, de laurilactama, de ácido adípico y de hexametildiamina (PA 6/12/6-6), copolímeros de caprolactama, de laurilactama, de ácido amino 11 undecanoico, de ácido azelaico y de hexametildiamina (PA 6/6-9/11/12), copolímeros de caprolactama, de laurilactama, de ácido amino 11 undecanoico, de ácido adípico y de hexametildiamina (PA 6/6-6/11/12), copolímeros de laurilactama, de ácido azelaico y de hexametildiamina (PA 6-9/12).

Ventajosamente, la copoliamida se selecciona entre PA 6/12 y PA 6/6-6.

Pueden utilizarse mezclas de poliamida. Ventajosamente, la viscosidad relativa de las poliamidas, medida en solución al 1% en ácido sulfúrico a 20°C, está comprendida entre 1,5 y 5.

35 No estaría fuera del marco de la invención sustituir una parte de la poliamida (A) por un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter, es decir utilizar una mezcla que comprende al menos una de las poliamidas precedentes y al menos un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter.

Los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter resultan de la copolicondensación de secuencias de poliamida con extremos reactivos con secuencias de poliéter con extremos reactivos, tales como, entre otras:

40 1) Secuencias de poliamida con extremos de cadena de diaminas y secuencias de polioxialquileno con extremos de cadena dicarboxílicos.

2) Secuencias de poliamidas con extremos de cadena dicarboxílicos con secuencias de polioxialquileno con extremos de cadena de diaminas obtenidas por cianoacetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquileno alfa-omega dihidroxiladas alifáticas denominadas poliéterdioles.

45 3) Secuencias de poliamida con extremos de cadena dicarboxílicos con poliéterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, poliésterteramidas. Se utiliza ventajosamente estos copolímeros.

Las secuencias de poliamida con extremos de cadena dicarboxílicos provienen, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos, de lactamas o de diácidos carboxílicos y diaminas en presencia de un diácido

carboxílico limitador de cadena.

El poliéter puede ser, por ejemplo, un polietilenglicol (PEG), un polipropilenglicol (PPG) o un politetrametilenglicol (PTMG). Este último también se denomina politetrahidrofurano (PTHF).

5 La masa molar en número \overline{Mn} de las secuencias de poliamida está comprendida entre 300 y 15000 y preferentemente entre 600 y 5 000. La masa \overline{Mn} de las secuencias de poliéter está comprendida entre 100 y 6000 y preferentemente entre 200 y 3000.

Los polímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter también pueden comprender unidades distribuidas de forma aleatoria. Estos polímeros pueden prepararse mediante la reacción simultánea del poliéter y precursores de los bloques de poliamida.

10 Por ejemplo, puede hacerse reaccionar al poliéterdiol, una lactama (o un alfa-omega aminoácido) y un diácido limitador de cadena en presencia de un poco de agua. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliéter, bloques de poliamida de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de forma aleatoria que están distribuidos de forma estadística a lo largo de la cadena del polímero.

15 Estos polímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter que provienen de la copolicondensación de secuencias de poliamida y de poliéteres preparadas antes o de una reacción en una etapa presentan, por ejemplo, durezas shore D que pueden estar comprendidas entre 20 y 75 y ventajosamente entre 30 y 70 y una viscosidad inherente entre 0,8 y 2,5 medida en metacresol a 25°C para una concentración inicial de 0,8 g/100 ml. Los MFI pueden estar comprendidos entre 5 y 50 (235°C bajo una carga de 1 kg)

20 Los bloques de poliéterdioles se utilizan tal cual y copolicondensados con bloques de poliamida con extremos carboxílicos, o son aminados para transformarlos en poliéterdiaminas y condensados con bloques de poliamida con extremos carboxílicos. También pueden mezclarse con precursores de poliamida y un limitador de cadena para preparar polímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter que tienen unidades distribuidas de forma estadística.

25 Polímeros de bloques de poliamida y poliéter se describen en las patentes US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 y US 4 332 920.

La relación de la cantidad de copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter con respecto a la cantidad de poliamida está, en peso, comprendida ventajosamente entre 10/90 y 60/40. Pueden mencionarse, por ejemplo, las mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero de bloques de PA 6 y bloques de PTMG y mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero de bloques de PA 12 y bloques de PTMG.

30 Se utilizan ventajosamente PA 6, PA 6-6 y PA 6/6-6.

En cuanto a la poliolefina (B) de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) ésta puede estar funcionalizada o no funcionalizada o ser una mezcla de al menos una funcionalizada y/o de al menos una no funcionalizada. Para simplificar, a continuación se han descrito poliolefinas funcionalizadas (B1) y poliolefinas no funcionalizadas (B2).

35 Una poliolefina no funcionalizada (B2) es convencionalmente una homopolímero o copolímero de alfaolefinas o de diolefinas, tales como por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. Como ejemplo, pueden mencionarse:

- los homopolímeros y copolímeros de etileno, en particular LDPE, HDPE, LLDPE (*linear low density polyethylene*, o polietileno de baja densidad lineal), VLDPE (*very low density polyethylene*, o polietileno de muy baja densidad) y polietileno metaloceno.

40 - los homopolímeros o copolímeros de propileno.

- los copolímeros de etileno/alfaolefina tales como etileno/propileno, EPR (abreviatura de *ethylene-propylene-rubber*) y etileno/propileno/dieno (EPDM).

- los copolímeros de bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS).

45 - los copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos

carboxílicos insaturados tales como (met)acrilato de alquilo (por ejemplo acrilato de metilo), o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como acetato de vinilo (EVA), pudiendo alcanzar la proporción de comonomero el 40% en peso.

5 La poliolefina funcionalizada (B1) puede ser un polímero de alfaolefinas que tiene unidades reactivas (las funcionalizadas); dichas unidades reactivas son las funciones ácido, anhídrido o epoxi. Como ejemplo, pueden mencionarse las poliolefinas precedentes (B2) injertadas o co- o terpolimerizadas con epóxidos insaturados tales como (met)acrilato de glicidilo, o con ácidos carboxílicos o las sales o ésteres correspondientes tales como el ácido (met)acrílico (pudiendo estar éste total o parcialmente neutralizado por metales tales como Zn, etc.) o también con anhídridos de ácidos carboxílicos tales como anhídrido maleico. Una poliolefina funcionalizada es, por ejemplo, una
10 mezcla de PE/EPR, cuya relación en peso puede variar en gran medida, por ejemplo entre 40/60 y 90/10, estando dicha mezcla coinjertada con un anhídrido, particularmente anhídrido maleico, de acuerdo con una tasa de injerto por ejemplo del 0,01 al 5% en peso.

La poliolefina funcionalizada (B1) puede seleccionarse entre los siguientes (co)polímeros, injertados con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo, en los que la tasa de injerto es por ejemplo del 0,01 al 5% en peso:

15 - de PE, de PP, de copolímeros de etileno con propileno, buteno, hexeno u octeno que contienen, por ejemplo, del 35 al 80% en peso de etileno;

- los copolímeros de etileno/alfaolefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de *ethylene-propylene-rubber*) y etileno/propileno/dieno (EPDM).

20 - los copolímeros de bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS).

- copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), que contienen hasta el 40% en peso de acetato de vinilo;

- copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta el 40% en peso de (met)acrilato de alquilo;

- copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y (met)acrilato de alquilo, que contienen hasta el 40% en peso de comonomeros.

25 La poliolefina funcionalizada (B1) también puede seleccionarse entre los copolímeros de etileno/propileno mayoritarios en propileno injertados con anhídrido maleico y a continuación condensados con poliamida (o un oligómero de poliamida) monoaminada (productos descritos en el documento EP-A-0342066).

30 La poliolefina funcionalizada (B1) también puede ser un co- o terpolímero de al menos las unidades siguientes: (1) etileno, (2) (met)acrilato de alquilo o éster vinílico de ácido carboxílico saturado y (3) anhídrido tal como anhídrido maleico o ácido (met)acrílico o epoxi tal como (met)acrilato de glicidilo. Como ejemplo de poliolefinas funcionalizadas de este último tipo, pueden mencionarse los siguientes copolímeros, en los que el etileno representa preferentemente al menos el 60% en peso y en los que el termonómero (la función) representa, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso del copolímero:

- los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo/ácido (met)acrílico o anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo;

35 - los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo;

- los copolímeros de etileno/acetato de vinilo o (met)acrilato de alquilo/ácido (met)acrílico o anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.

En los copolímeros anteriores, el ácido (met)acrílico puede estar salificado con Zn o Li.

40 La expresión "(met)acrilato de alquilo" en (B1) o (B2) designa los metacrilatos y los acrilatos de alquilo de C1 a C8, y puede seleccionarse entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etil-2-hexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

45 Por otro lado, las poliolefinas mencionadas anteriormente (B1) también pueden estar reticuladas mediante cualquier procedimiento o agente apropiado (diepoxi, diácido, peróxido, etc.); la expresión poliolefina funcionalizada comprende también las mezclas de las poliolefinas mencionadas anteriormente con un reactivo difuncional tal como diácido, dianhídrido, diepoxi, etc., susceptible de reaccionar con éstas o las mezclas de al menos dos poliolefinas funcionalizadas que pueden reaccionar entre sí.

Los copolímeros mencionados anteriormente, (B1) y (B2), pueden estar copolimerizados de forma estadística o secuenciada y presentar una estructura lineal o ramificada.

5 El peso molecular, el índice MFI, la densidad de estas poliolefinas también pueden variar en gran medida, lo que apreciará el experto en la materia. MFI, abreviatura de *Melt Flow Index*, es el índice de fluidez en estado fundido. Se mide de acuerdo con la norma ASTM 1238.

10 Ventajosamente, las poliolefinas (B2) no funcionalizadas se seleccionan entre homopolímeros o copolímeros de propileno y cualquier homopolímero de etileno o copolímero de etileno y de un comonómero de tipo alfaolefínico superior tal como buteno, hexeno, octeno o 4-metil-1-penteno. Pueden mencionarse, por ejemplo, PP, PE de alta densidad, PE de densidad media, PE de baja densidad lineal, PE de baja densidad, PE de muy baja densidad. Estos polietilenos son conocidos por el experto en la materia como siendo producidos de acuerdo con un procedimiento «radicalario», de acuerdo con una catálisis de tipo «Ziegler» o, más recientemente, de acuerdo con una catálisis llamada «metaloceno».

15 Ventajosamente, las poliolefinas funcionalizadas (B1) se seleccionan entre cualquier polímero que comprende unidades alfaolefínicas y unidades portadoras de funciones reactivas polares como las funciones epoxi, ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. Como ejemplos de dichos polímeros, pueden mencionarse los terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de anhídrido maleico o de metacrilato de glicidilo como los Lotader® de la Solicitante o poliolefinas injertadas con anhídrido maleico como los Orevac® de la Solicitante así como terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de ácido (met)acrílico. También pueden mencionarse los homopolímeros o copolímeros de polipropileno injertados con un anhídrido de ácido carboxílico y a continuación condensados con poliamidas u oligómeros monoaminados de poliamida.

20

El MFI de (A), los MFI de (B1) y (B2) pueden seleccionarse entre una amplia gama, sin embargo se recomienda para facilitar la dispersión de (B) que el MFI de (A) sea mayor que el de (B).

25 Para proporciones reducidas de (B), por ejemplo de 10 a 15 partes, es suficiente con utilizar una poliolefina (B2) no funcionalizada. La proporción de (B2) y (B1) en la fase (B) depende de la cantidad de funciones presentes en (B1) así como de su reactividad. Ventajosamente, se utilizan relaciones en peso (B1)/(B2) que van de 5/35 a 15/25. También puede utilizarse solamente una mezcla de poliolefinas (B1) para obtener una reticulación.

30 Ventajosamente, la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) que contiene los nanotubos de carbono es con matriz de poliamida. Habitualmente basta que la proporción de poliamida de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) que contiene los nanotubos de carbono sea de al menos el 40% en peso y preferentemente esté entre el 40 y el 75% para que haya una matriz de poliamida. Éste es el caso de las tres primeras realizaciones preferidas de la mezcla de poliamida y de poliolefina. En la cuarta realización preferida, la fase de poliolefina está reticulada, lo que asegura que no haya inversión de fase y que permanezca como matriz de poliamida.

35 De acuerdo con una primera realización preferida de la invención la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE) y (ii) una mezcla de un polietileno (C1) y de un polímero (C2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros de etileno, estando la mezcla de (C1) + (C2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

40 De acuerdo con una variante de esta primera realización de la invención, la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de alta densidad (HDPE), (ii) un polímero (C2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros de etileno (C2) que está injertado con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y (iii) un polímero (C'2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros de etileno.

De acuerdo con una segunda realización preferida de la invención la poliolefina (B) comprende (i) polipropileno y (ii) una poliolefina que resulta de la reacción de una poliamida (C4) con un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

45 De acuerdo con una tercera realización preferida de la invención la poliolefina (B) comprende (i) un polietileno de tipo EVA, LLDPE, VLDPE o metaloceno y (ii) un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

50 De acuerdo con una cuarta realización preferida de la invención la poliolefina comprende dos polímeros funcionalizados que comprenden al menos el 50% en moles de unidades de etileno y que pueden reaccionar para formar una fase reticulada. De acuerdo con una variante, la poliamida (A) se selecciona entre las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero de bloques PA 6 y bloques PTMG y las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero de bloques PA 12 y bloques PTMG; estando la proporción de las cantidades de copolímero y de poliamida en peso comprendida entre 10/90 y 60/40.

ES 2 437 194 T3

Tratándose de la primera realización, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

del 60 al 70% de poliamida,

del 5 al 15% de la mezcla de (C1) y (C2) coinjertada

el resto es polietileno de alta densidad.

- 5 Tratándose del polietileno de alta densidad, su densidad está ventajosamente comprendida entre 0,940 y 0,965 y el MFI entre 0,1 y 5 g/10 min. (190°C 2,16 kg).

El polietileno (C1) puede seleccionarse entre los polietilenos mencionados anteriormente. Ventajosamente (C1) es un polietileno de alta densidad (HDPE) de densidad comprendida entre 0,940 y 0,965. El MFI de (C1) está (bajo 2,16 kg - 190°C) entre 0,1 y 3 g/10 min.

- 10 El copolímero (C2) puede ser, por ejemplo, un elastómero de etileno/propileno (EPR) o etileno/propileno/dieno (EPDM). (C2) puede ser también un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que es un homopolímero de etileno, o un copolímero de etileno y de una alfaolefina. (C2) también puede ser un copolímero de etileno con al menos un producto seleccionado entre (i) ácidos carboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, (ii) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados (iii) ácidos dicarboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, sus semiésteres, sus anhídridos. Ventajosamente (C2) es un EPR.
- 15

Ventajosamente, se utilizan de 60 a 95 partes de (C1) para de 40 a 5 partes de (C2).

La mezcla de (C1) y (C2) está injertada con un ácido carboxílico insaturado, es decir (C1) y (C2) están coinjertados. No estaría fuera del marco de la invención utilizar un derivado funcional de este ácido. Los ejemplos de ácido carboxílico insaturados son aquellos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden, por ejemplo, anhídridos, derivados de ésteres, derivados de amidas, derivados de imidas y las sales metálicas (tales como las sales de metales alcalinos) de ácidos carboxílicos insaturados.

20

- 25 Los ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son monómeros de injerto particularmente preferidos. Estos monómeros de injerto comprenden por ejemplo los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, x-metilbiciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se utiliza ventajosamente anhídrido maleico.

- 30 Diversos procedimientos conocidos pueden utilizarse para injertar un monómero de injerto en la mezcla de (C1) y (C2). Por ejemplo, esto puede realizarse calentando los polímeros (C1) y (C2) a temperatura elevada, de aproximadamente 150° a aproximadamente 300°C, en presencia o en ausencia de un disolvente con o sin generador de radicales.

- 35 En la mezcla de (C1) y (C2) modificada por injerto obtenida de la forma mencionada anteriormente, la cantidad del monómero de injerto puede seleccionarse de forma apropiada pero ésta es preferentemente del 0,01 al 10%, mejor de 600 ppm al 2% con respecto al peso de (C1) y (C2) injertados. La cantidad del monómero injertado se determina mediante dosificación de las funciones succínicas por espectroscopía IRFTF. El MFI de (C1) y (C2) que han sido coinjertados es de 5 a 30 g/ 10 min. (190°C - 2,16 kg) preferentemente de 13 a 20.

- 40 Ventajosamente la mezcla de (C1) y (C2) coinjertados, es tal que la relación MFI_{10}/MFI_2 es superior a 18,5, MFI_{10} designando el índice de fluidez a 190°C bajo una carga de 10 kg y MFI_2 el índice bajo una carga de 2,16 kg. Ventajosamente el MFI_{20} de la mezcla de los polímeros (C1) y (C2) coinjertados es inferior a 24. MFI_{20} designa el índice de fluidez a 190°C bajo una carga de 21,6 kg.

Tratándose de la variante de la primera realización, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

del 60 al 70% de poliamida,

- 45 del 5 al 10% de (C2) injertado,

del 5 a 10 % de (C'2)

el resto es polietileno de alta densidad.

(C2) es ventajosamente un EPR o un EPDM, (C'2) es ventajosamente un EPR que contiene, en peso, del 70 al 75% de etileno.

Tratándose de la segunda realización de la invención las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

5 del 60 al 70% de poliamida,

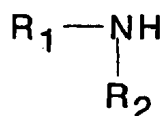
del 20 al 30% de polipropileno

del 3 al 10 % de una poliolefina que resulta de la reacción de una poliamida (C4) con un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

10 El MFI del polipropileno es, ventajosamente, inferior a 0,5 g/10 min (230°C - 2,16 kg) y preferentemente está comprendido entre 0,1 y 0,5. Dichos productos se describen en el documento EP 647681.

Se describe a continuación el producto injertado de esta última realización de la invención. Se empieza por preparar (C3) que es un copolímero de propileno y de un monómero insaturado X, o un polipropileno en el que se injerta un monómero insaturado X. X es cualquier monómero insaturado que puede estar copolimerizado con propileno o injertado en polipropileno y que posee una función que puede reaccionar con una poliamida. Esta función puede ser, por ejemplo, un ácido carboxílico, un anhídrido de ácido dicarboxílico o un epóxido. Como ejemplo de monómero X puede mencionarse el ácido (met)acrílico, el anhídrido maleico y los epóxidos insaturados tales como (met)acrilato de glicidilo. Se utiliza ventajosamente anhídrido maleico. Tratándose de los polipropilenos injertados, puede injertarse X en polipropilenos homo o copolímeros, tales como copolímeros de etileno-propileno mayoritarios en propileno (en moles). Ventajosamente (C3) es tal que X está injertado. El injerto es una operación conocida en sí misma.

25 (C4) es una poliamida o un oligómero de poliamida. Los oligómeros de poliamida se describen en los documentos EP 342066 y FR 2291225. Las poliamidas (u oligómeros) (C4) son los productos de condensación de los monómeros ya mencionados anteriormente. Pueden utilizarse mezclas de poliamidas. Se utiliza ventajosamente PA-6, PA-11, PA 12, copoliamida con unidades 6 y unidades 12 (PA-6/12), y la copoliamida a base de caprolactama, hexametilendiamina y ácido adípico (PA-6/6.6). Las poliamidas u oligómeros (C4) pueden ser con terminaciones de ácido, amina o monoamina. Para que la poliamida tenga una terminación monoamina, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula



en la que:

30 R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,

R₂ es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alqueno lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, laurilamina u oleilamina.

35 Ventajosamente, (C4) es un PA-6, un PA-11 o un PA-12. La proporción de (C4) en (C3) + (C4) en peso está ventajosamente comprendida entre el 0,1 y el 60%. La reacción de (C3) con (C4) se realiza preferentemente en estado fundido. Puede amasarse, por ejemplo, (C3) y (C4) en una extrusora a una temperatura comprendida generalmente entre 230 y 250°C. El tiempo de residencia medio de la materia fundida en la extrusora puede estar comprendido entre 10 segundos y 3 minutos y, preferentemente, entre 1 y 2 minutos.

Tratándose de la tercera realización, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

40 del 60 al 70% de poliamida,

del 5 al 15% de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

el resto es un polietileno de tipo EVA, LLDPE, VLDPE o metaloceno; ventajosamente la densidad del polietileno LLDPE, VLDPE o metaloceno está comprendida entre 0,870 y 0,925, y el MFI está comprendido entre 0,1 y 5 (190°C

- 2,16 kg).

5 Ventajosamente, los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico comprenden del 0,2 al 10% en peso de anhídrido maleico, hasta el 40% y preferentemente del 5 al 40% en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 2 y 100 (190°C - 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo ya se han descrito anteriormente. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C. Estos copolímeros están disponibles en el mercado. Se producen mediante polimerización radicalaria a una presión que puede estar comprendida entre 200 y 2500 bares.

Tratándose de la cuarta realización, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

del 35 al 95% de poliamida,

10 del 65 al 5% de una mezcla de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico y de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-metacrilato de glicidilo.

15 Ventajosamente, los copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico comprenden del 0,2 al 10% en peso de anhídrido maleico, hasta el 40% y, preferentemente, del 5 al 40% en peso de (met)acrilato de alquilo. Su MFI está comprendido entre 2 y 100 (190°C - 2,16 kg). Los (met)acrilatos de alquilo ya se han descrito anteriormente. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C. Estos copolímeros están disponibles en el mercado. Se producen por polimerización radicalaria a una presión que puede estar comprendida entre 200 y 2500 bares.

El copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo puede contener hasta el 40% en peso de (met)acrilato de alquilo, ventajosamente del 5 al 40% y hasta el 10% en peso de epóxido insaturado, preferentemente del 0,1 al 8%.

20 Ventajosamente, el (met)acrilato de alquilo se selecciona entre (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo. La cantidad de (met)acrilato de alquilo es, preferentemente, del 20 al 35%. El MFI está ventajosamente comprendido entre 5 y 100 (en g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg), la temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 110°C. Este copolímero puede obtenerse por polimerización radicalaria de los monómeros.

25 Pueden añadirse catalizadores para acelerar la reacción entre las funciones epoxi y anhídrido, entre los compuestos capaces de acelerar la reacción entre la función epoxi y la función anhídrido, pueden mencionarse particularmente:

30 - aminas terciarias tales como dimetillaurilamina, dimetilestearilamina, N-butilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, bencildimetilamina, piridina, la dimetillamino-4-piridina, metil-1-imidazol, tetrametiletilhidrazina, N,N-dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias que tiene de 16 a 18 carbonos y conocidas con la denominación dimetilsuifamina,

- fosfinas terciarias tales como trifenilfosfina

- alquilditiocarbamatos de zinc.

- ácidos.

35 No estaría fuera del marco de la invención que una parte del copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico sea sustituida por un copolímero de etileno-ácido acrílico o un copolímero de etileno-anhídrido maleico, habiendo sido el anhídrido maleico en todo o en parte hidrolizado. Estos copolímeros también pueden comprender un (met)acrilato de alquilo. Esta parte puede representar hasta el 30% del copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

40 Tratándose de los nanotubos de carbono, se designa de este modo los tubos o las fibras huecas de diámetro del orden de 5 a 20 nanómetros (nm) y de longitud del orden de 100 a 1000 veces el diámetro.

45 El carbono posee tres formas alotrópicas bien conocidas: el carbono amorfo, el grafito y el diamante. El grafito se encuentra en las fibras de carbono, muy ligeras y resistentes. El diamante se utiliza habitualmente por sus propiedades mecánicas excepcionales, y por su gran conductividad térmica. Los nanotubos de carbono, nueva forma alotrópica del carbono, se consideran como una especie única de sistemas carbonados situados a medio camino entre las fibras de carbono convencionales y las nuevas formas del carbono tales como los fullerenos. Su relación longitud con respecto a diámetro es tan grande que pueden ser considerados, respecto a ciertas propiedades, como estructuras unidimensionales. Existen dos tipos de nanotubos de carbono: los monolaminares y los multilaminares.

Diámetro: algunos nanómetros para los monolaminares y del orden de 10 a varias decenas de nanómetros para los multilaminares.

Longitud: varios micrómetros

5 Un nanotubo de carbono monolaminar, en el caso en el que es perfecto, puede definirse como una lámina de grafeno enrollada y cerrada sobre sí misma que forma de este modo un cilindro constituido únicamente por átomos de carbono. Los extremos están formados por dos semiesferas carbonadas.

Un nanotubo multilaminar es un apilamiento concéntrico de nanotubos monolaminares.

10 Estos nanotubos pueden fabricarse de acuerdo con dos métodos. Los métodos físicos consisten en sublimar un ánodo de grafito, en presencia de condiciones especiales (presión controlada, presencia de un catalizador y de un gas específico en el recinto...). La energía necesaria para la sublimación puede suministrarse en varias formas: corriente, láser, energía solar... El método más extendido en la actualidad es el del arco eléctrico que consiste en aplicar una tensión para sublimar una barra que contiene grafito y partículas de catalizadores metálicos. Este método permite actualmente producir cantidades relativamente importantes de materiales de muy buena calidad estructural (las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas del material son, por lo tanto, muy buenas). Sin embargo, quedan impurezas carbonadas y metálicas entre los haces de nanotubos de carbono. Estas impurezas pueden suprimirse mediante procesos de purificación.

15 Los métodos químicos o suaves consisten en descomponer un gas de hidrocarburos sobre moléculas metálicas. Este procedimiento permite obtener cantidades mayores de nanotubos, pero con una tasa de fallos mayor. Por consiguiente, las propiedades son habitualmente menores que para nanotubos mediante el método del arco eléctrico.

20 Pueden utilizarse por ejemplo los nanotubos fabricados por Hyperion Catalysis International® y descritos en el documento *Plastics Additives and Compounding*, Sept 01, Volumen 3, número 9, ISSN 1464-391 X (Elsevier).

25 Tratándose de la proporción de nanotubos de carbono en la mezcla de poliamida y de poliolefina, ésta puede ser cualquiera. Cuanto más elevada sea esta proporción, mejores son las propiedades de barrera y antiestáticas. Ventajosamente, esta proporción está comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso para, respectivamente, del 99,9 al 90% de la mezcla de poliamida y de poliolefina. Más ventajosamente, esta proporción está comprendida entre el 1 y el 7% en peso para, respectivamente, del 99 al 93% de la mezcla de poliamida y de poliolefina. Preferentemente, esta proporción está comprendida entre el 2 y el 6% en peso para, respectivamente, del 98 al 94% de la mezcla de poliamida y de poliolefina. No estaría fuera del marco de la invención utilizar una mezcla de nanotubos de carbono.

30 La mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) puede contener, además, un aditivo seleccionado entre:

- colorantes;

- pigmentos;

- blanqueantes;

- antioxidantes;

35 - estabilizantes a UV.

Dichas composiciones se preparan mediante mezcla de todos los ingredientes (A, B, nanotubos y eventual aditivo) en un procedimiento llamado «directo», o añadiendo los nanotubos y el eventual aditivo a la mezcla A/B ya preparada, o también mezclando una poliamida (A) que ya contiene nanotubos con una poliolefina (B) o cualquier combinación de estas posibilidades.

40 Se utilizan ventajosamente los dispositivos habituales de mezcla y de amasado de la industria de los termoplásticos tales como las extrusoras y las amasadoras, por ejemplo las co-amasadoras BUSS®.

X La presente invención, de acuerdo con una realización particular, se refiere a la utilización de un tubo multiestratificado que comprende en su dirección radial del exterior hacia el interior: una capa externa (1) formada por una poliamida seleccionada entre PA 11 y PA 12,
 45 una capa (2) formada por un aglutinante,
 una capa opcional (3) formada por un EVOH,
 opcionalmente una capa de aglutinante (no existe si la capa (3) no está presente),
 una capa interna (4), estando dicha capa interna (4) formada por la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B),

siendo esta mezcla con matriz de poliamida y conteniendo los nanotubos de carbono, siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí en su zona de contacto respectiva.

5 Tratándose de la capa externa (1) de PA 11 o de PA 12 estas poliamidas tienen ventajosamente una masa molecular media en número \overline{Mn} en general superior o igual a 5000. Su viscosidad inherente (medida a 20°C para una muestra de 0,5 g en 100 g de metacresol) es, en general, superior a 0,7.

Ventajosamente, esta poliamida de la capa externa está plastificada por plastificantes habituales tales como N-butilbencenosulfonamida (BBSA) y los copolímeros que comprenden bloques de poliamida y bloques de poliéter. Estos copolímeros que comprenden bloques de poliamida y bloques de poliéter ya se han descrito anteriormente en el párrafo relativo a la poliamida (A).

10 Tratándose de la capa de aglutinante (2) se define de este modo cualquier producto que permite una buena adhesión entre las capas en cuestión. El aglutinante se selecciona ventajosamente entre las poliolefinas funcionalizadas y las copoliamidas.

Como ejemplo de aglutinante a base de poliolefinas funcionalizadas pueden mencionarse:

15 polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y de al menos una alfaolefina, mezclas de estos polímeros, estando todos estos polímeros injertados con anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, o mezclas de estos polímeros injertados y de estos polímeros no injertados,

20 copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre (i) ácidos carboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, (ii) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, (iii) ácidos dicarboxílicos insaturados, sus sales, sus ésteres, sus semiésteres, sus anhídridos, (iv) epóxidos insaturados; pudiendo estar estos copolímeros injertados con anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico o epóxidos insaturados tales como metacrilato de glicidilo.

25 En cuanto a los aglutinantes de tipo copoliamidas utilizables en la presente invención, estos 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, disolución m-cresol, concentración 0,5 g/100 ml, temperatura 25°C, viscosímetro Ubbelohde). Su reología en estado fundido es, preferentemente, próxima a la de los materiales de la capa externa y de la capa interna.

Las copoliamidas provienen, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos de lactamas o de diácidos carboxílicos

30 De acuerdo con un primer tipo, las copoliamidas resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamas que tienen de 6 a 12 átomos de carbono o de una lactama y de un ácido aminocarboxílico que no tienen 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 pueden mencionarse particularmente el ácido adípico, ácido azelaico, ácido esteárico, dodecanodiamina. Las copoliamidas de este primer tipo pueden comprender también unidades que
35 son restos de diaminas y diácidos carboxílicos.

Como ejemplo de ácido dicarboxílico, pueden mencionarse ácido adípico, ácido nonanodioico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico.

Como ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico, pueden mencionarse ácido aminocaproico, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico.

40 Como ejemplo de lactama, pueden mencionarse caprolactama y lauro lactama (2-Azaciclotridecanona).

De acuerdo con un segundo tipo, las copoliamidas resultan de la condensación de al menos un ácido alfa-omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un diácido carboxílico. El ácido alfa omega aminocarboxílico, la lactama y el diácido carboxílico pueden seleccionarse entre los mencionados anteriormente.

La diamina puede ser una diamina alifática ramificada, lineal o cíclica o también arílica.

45 Como ejemplos, pueden mencionarse hexametildiamina, piperazina, isoforona diamina (IPD), metilpentametildiamina (MPDM), bis(aminociclohexil)metano (BACM), bis(3-metil-4aminociclohexil)metano (BMACM).

Los procedimientos de fabricación de las copoliamidas son conocidos de la técnica anterior y estas copoliamidas pueden fabricarse por 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. Tratándose de la mezcla de copoliamidas 6/12 comprendiendo una en peso más de 6 que de 12 y la otra más de 12 que de 6, la copoliamida 6/12 resulta de la condensación de caprolactama con laurilactama. Está claro que "6" designa las unidades derivadas de la caprolactama y "12" designan las unidades derivadas de laurilactama. No estaría fuera del marco de la invención que la caprolactama fuera sustituida en todo o en parte por el ácido aminocaproico, lo mismo ocurre para la laurilactama que puede ser sustituida por el ácido aminododecanoico. Estas copoliamidas pueden comprender otras unidades siempre que se respeten las relaciones de las proporciones de 6 y de 12.

Ventajosamente, la copoliamida rica en 6 comprende del 60 al 90% en peso de 6 para, respectivamente, del 40 al 10% de 12.

Ventajosamente, la copoliamida rica en 12 comprende del 60 al 90% en peso de 12 para, respectivamente, del 40 al 10% de 6.

En cuanto a las proporciones de la copoliamida rica en 6 y de la copoliamida rica en 12, éstas pueden ser, en peso, de 40/60 a 60/40 y preferentemente 50/50.

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

Estas copoliamidas 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 preferentemente próxima a la de los materiales de las capas adyacentes. Estos productos se fabrican mediante las técnicas habituales de las poliamidas. Los procedimientos se describen en las patentes US 4424864, US 4483975, US 4774139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 y US 5254641.

Si la capa exterior es de PA 11, se prefiere que el aglutinante entre esta capa de PA 11 y la capa de EVOH (o entre la capa de PA 11 y la capa (4)) sea a base de poliolefinas funcionalizadas. Si la capa externa es de PA 12 se prefiere que el aglutinante entre esta capa de PA 12 y la capa de EVOH (o entre la capa de PA 12 y la capa (4)) sea a base de copoliamida.

Tratándose de la capa opcional (3) formada por un EVOH, ésta puede estar constituida por EVOH o por una mezcla a base de EVOH. El EVOH también se denomina copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado. El copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado a emplear de acuerdo con la presente invención es un copolímero que tiene un contenido de etileno del 20 al 70% en moles, preferentemente del 25 al 70% en moles, el grado de saponificación de su componente de acetato de vinilo no siendo inferior al 95% en moles. Con un contenido de etileno inferior al 20% en moles, las propiedades de barrera en condiciones de fuerte humedad no son tan elevadas como se desearía, mientras que un contenido de etileno que supera el 70% en moles conduce a descensos de las propiedades de barrera. Cuando el grado de saponificación o de hidrólisis es inferior al 95% en moles, las propiedades de barrera son sacrificadas.

Se entiende por propiedades de barrera la impermeabilidad a los gases, a los líquidos y en particular al oxígeno, a la gasolina para los automóviles.

Entre estos copolímeros saponificados, los que tienen índices de fluidez en caliente en el intervalo de 0,5 a 100 g/10 minutos son particularmente útiles. Ventajosamente, el MFI se selecciona entre 5 y 30 (g/10min a 230°C bajo 2,16 kg), "MFI" abreviatura de "*Melt Flow Index*" designa el índice de fluidez en estado fundido.

Se entiende que este copolímero saponificado puede contener proporciones reducidas de otros ingredientes comonomeros, incluyendo α -olefinas como propileno, isobuteno, α -octeno, α -dodeceno, α -octadeceno, etc..., ácidos carboxílicos insaturados o sus sales, ésteres alquílicos parciales, ésteres alquílicos completos, nitrilos, amidas y anhídridos de dichos ácidos, y ácidos sulfónicos insaturados o sus sales.

En cuanto a las mezclas a base de EVOH éstas son tales que el EVOH forma la matriz, es decir que representa al menos el 40% en peso de la mezcla y, preferentemente, al menos el 50%. Los otros constituyentes de la mezcla se seleccionan entre poliolefinas, poliamidas y opcionalmente polímeros funcionales.

Tratándose de la capa opcional de aglutinante entre las capas (3) y (4) éste puede seleccionarse entre los aglutinantes mencionados para la capa (2).

Tratándose de la capa (4) ésta ya se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con una variante, la capa (4) se sustituye por una capa (4bis) y una capa (5) tales que:

- la capa (4 bis) está formada por poliamida (A1) o por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y que no contiene nanotubos de carbono,

5 • la capa (5) está dispuesta en el interior del tubo y está formada por la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y contiene los nanotubos de carbono,

- una capa opcional de aglutinante que está dispuesta entre las capas (4 bis) y (5).

En esta variante la capa (4 bis) puede tener la misma composición que la capa (4) excepto que ésta no contiene nanotubos de carbono.

10 La capa (4 bis) también puede ser de otra poliamida (A1). (A1) puede seleccionarse entre las poliamidas mencionadas en la descripción de las poliamidas (A) de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B). Como ejemplo de (A1), puede mencionarse PA 6, PA 6-6 y PA 6/6-6.

15 La capa (4 bis) puede ser también de una mezcla de poliamida y de poliolefina diferente de la de la capa (4). Por ejemplo, puede ser de PA 6 que contiene EPR (o EPDM), pudiendo estar EPR (o EPDM) injertado en parte o en su totalidad con anhídrido maleico;

En cuanto a la capa opcional de aglutinante dispuesta entre las capas (4 bis) y (5), éste puede seleccionarse entre los aglutinantes mencionados para la capa (2).

Ventajosamente, el tubo utilizado de acuerdo con la invención tiene un diámetro externo que va de 6 a 12 mm, un grosor total de 0,41 mm a 1,7 mm,

20 un grosor de 300 a 800 μm para la capa externa (1) de poliamida 11 ó 12,

un grosor de 10 a 100 μm para la capa (2) de aglutinante,

un grosor de 10 a 200 μm para la capa opcional (3) de EVOH,

un grosor de 10 a 100 μm para la capa opcional de aglutinante,

25 un grosor de 100 a 500 μm para la capa (4) formada por una mezcla de poliamida y de poliolefina y de nanotubos de carbono.

De acuerdo con la variante en la que la capa (4) es sustituida por una capa (4 bis) y una capa (5), la suma de los grosores de las capas (4 bis), (5) y de la capa opcional de aglutinante entre estas capas está comprendida entre 100 y 500 μm .

30 Preferentemente, los tubos para conectar el depósito al sistema de inyección de los automóviles tienen un diámetro externo de 8 mm y un grosor de 1 mm.

Estos tubos multiestratificados pueden ser cilíndricos de diámetro constante o anillados.

De manera convencional, estos tubos pueden comprender fundas de protección particularmente de caucho para protegerlos de los puntos calientes del motor.

Ejemplos

35 Se realizaron por mezclado en extrusora mezclas de poliamida, de poliolefina y de nanotubos de carbono de acuerdo con la invención. A continuación sobre películas de 150 μm de grosor se midió la permeabilidad a la gasolina (a 60°C).

Se utilizaron los siguientes productos:

Orgalloy 1: designa una mezcla de poliamida y de poliolefina, está constituida, en peso, por:

ES 2 437 194 T3

el 25% de un polietileno de alta densidad (HDPE),

el 10% de una mezcla de un polietileno (C1) que es un HDPE y de un polímero (C2) que es un EPR, estando la mezcla (C1) + (C2) coinjertada por anhídrido maleico,

el 65% de PA 6.

- 5 **Orgalloy 1 + el 2% de NTC:** mezcla de acuerdo con la invención del 98% en peso de orgalloy 1 y el 2% de nanotubos de carbono.

Orgalloy 1 + el 6% de NTC: mezcla de acuerdo con la invención del 94% en peso de orgalloy 1 y del 6% de nanotubos de carbono.

- 10 **NTC:** nanotubos de carbono suministrados por Hyperion® Catalysis International de tipo multilaminar y de 15 nanómetros de diámetro.

Los resultados se indican en la tabla 1

Tabla 1

	Orgalloy 1 Flujo en g.mm/m2.24h	Orgalloy 1+ 2% NTC Flujo en g.mm/m2.24h	Orgalloy 1+ 6% NTC Flujo en g.mm/m2.24h
Metanol	136,2	104,0	87,3
Tolueno	13,1	21,2	25,6
Isooctano	0,343	0,857	3,048
M15	149,6	126,1	116,0

- 15 La adición del 6% de NTC conlleva una disminución del 22% de la permeabilidad a la gasolina M15. La gasolina M15 está constituida, en volumen, por el 15% de metanol, por el 42,5% de tolueno y por el 42,5% de isooctano. Se observará, sin embargo, que esta disminución está vinculada principalmente a la reducción importante de la permeabilidad al componente más ligero y que tiene la mayor afinidad con orgalloy 1 (metanol); la permeabilidad al tolueno y al isooctano aumentando en función de la tasa de NTC en orgalloy 1.

También se midió la resistividad de superficie comparando orgalloy 1 con un PA 6. Los resultados se indican en la figura 1.

- 20 La resistividad superficial o de superficie se define como el cociente de la intensidad del campo eléctrico continuo por la densidad de la corriente lineal en una capa superficial de un material aislante. En la práctica, la resistividad superficial ρ_s se considera igual a la resistencia superficial R_s reducida a una superficie cuadrada.

Fórmula:

$$\rho_s \text{ (Ohmios)} = R_s \text{ (Ohmios)} \times \frac{l \text{ (cm)}}{d \text{ (cm)}}$$

En la que:

- 25 l: longitud de los electrodos enfrentados

d: distancia entre estos electrodos

Resistividad superficial en placa:

Para nuestra célula de medición l y d son tales que:

l: perímetro del eléctrico protegido

d: distancia entre el electrodo protegido y electrodo de protección

$$l/d = 53,4$$

- 5 Por ejemplo con R_s medida de 10^6 Ohmios se obtiene $\rho_s = 10^6 \times 53,4 = 53,4 \cdot 10^6$ Ohmios.

Resistividad superficial en tubo:

Se realiza la medición en la capa interna de tubos de dimensiones:

\varnothing : diámetro del tubo de 0,6 cm

d: longitud del tubo de 10 cm

- 10 Con R_s medida de 10^6 Ohmios se obtiene $\rho_s = 10^6 \times (\varnothing\pi)/d = 0,18 \cdot 10^6$ Ohmios.

Se realizaron tubos de acuerdo con la invención de diámetro interno de 0,6 cm, de 1 mm de grosor y que comprenden sucesivamente del exterior hacia el interior capas de los siguientes materiales:

PA 12/ mezcla de copoliamida 6/12 rica en 6 y de copoliamida 6/12 rica en 12/EVOH/Orgalloy 1/Orgalloy + NTC.

A continuación se midió la resistividad de superficie de la capa interna utilizando el método precedente.

15

REIVINDICACIONES

1. Utilización de nanotubos de carbono en al menos una capa de una estructura, estando dicha capa formada a partir de una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B), para mejorar las propiedades de barrera a las gasolinas que contienen alcohol de dicha estructura.
- 5 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) es con matriz de poliamida.
3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** los nanotubos de carbono son tubos o fibras huecas de diámetro del orden de 5 a 20 nanómetros y de longitud del orden de 100 a 1000 veces el diámetro.
- 10 4. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la proporción de nanotubos de carbono es suficiente para que la resistividad superficial sea del orden de 10^6 a $10^7 \Omega$.
5. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la proporción de nanotubos de carbono está comprendida entre el 0,1 y el 10% en peso, ventajosamente entre el 1 y el 7% en peso, y preferentemente entre el 2 y el 6% en peso para, respectivamente, del 99,9 al 90% en peso, ventajosamente del 99 al 93% en peso, y preferentemente del 98 al 94% en peso, de la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B).
- 15 6. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** la mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) comprende además al menos un aditivo seleccionado entre un colorante, un pigmento, un blanqueante, un antioxidante y un estabilizante a UV.
- 20 7. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la estructura es una botella, un depósito, un contenedor, una manguera, un recipiente o un tubo monoestratificado para la transferencia de fluidos.
8. Utilización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la estructura es un tubo multiestratificado para la transferencia de fluidos en el que dicha capa que comprende los nanotubos de carbono es la capa en contacto con el fluido transportado.
- 25 9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada por que** el tubo multiestratificado comprende, en su dirección radial del exterior hacia el interior:
- una capa externa (1) formada por una poliamida seleccionada entre PA 11 y PA 12,
 - una capa (2) formada por un aglutinante,
 - una capa opcional (3) formada por un EVOH,
 - opcionalmente una capa de aglutinante (no existe si la capa (3) no está presente),
- 30 • comprendido dicha capa los nanotubos de carbono que constituyen la capa interna (4), siendo dicha capa interna (4) con matriz de poliamida,
- siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí en su zona de contacto respectiva.
10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** la capa interna (4) se sustituye por una capa (4bis) y una capa (5), tales que:
- 35 • la capa (4 bis) está formada por poliamida (A1) o por una mezcla de poliamida (A) y de poliolefina (B) con matriz de poliamida y que no contiene nanotubos de carbono,
- comprendiendo dicha capa los nanotubos de carbono que constituyen la capa (5) dispuesta en el interior del tubo, siendo dicha capa (5) con matriz de poliamida,
 - estando una capa opcional de aglutinante dispuesta entre las capas (4 bis) y (5).
- 40

Figura 1

