(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 446 740**

(51) Int. Cl.:

F16L 11/12 (2006.01)
F16L 11/08 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2003** **E 03291542 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014** **EP 1378696**

(54) Título: **Tubos flexibles de poliamida para el aire comprimido**

(30) Prioridad:

01.07.2002 FR 0208185

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BELLET GAELLE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 446 740 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

Tubos flexibles de poliamida para el aire comprimido

[Campo de la invención]

La presente invención se refiere a tubos flexibles de poliamida para el aire comprimido. Son útiles para distribuir el aire comprimido a herramientas, máquinas-herramientas, diversos dispositivos y también para los circuitos de frenado en vehículos de alta potencia.

[Técnica anterior y el problema técnico]

La patente US 6066377 describe tubos flexibles para circuitos de frenado. Dichos tubos flexibles están constituidos por una capa interior (en contacto con el aire de frenado) y una capa exterior de poliamida 11 o 12 y entre ambas capas hay una o dos capas de polietileno de alta densidad (HDPE) y eventualmente una cinta de refuerzo en poliéster. El HDPE debe reticularse mediante irradiación para que el tubo tenga una resistencia mecánica en particular frente al estallido, y también debe incluir una poliolefina funcionalizada para crear una adhesión 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 fragilizan el tubo.

La solicitud de patente FR 2812928 describe una tubería laminada de poliamida para frenos de aire formada por capas externa e interna de poliamida 11 o 12, con capas internas de poliamida 6 que contiene un 14% en peso de un plastificante (butilbencenosulfonamida), 7% de caprolactama residual, 10% de elastómero EPDM injertado con anhídrido maleico y 5% de polietileno injertado con anhídrido maleico. Las capas de poliamida 6 y de poliamida 11 o 12 están pegadas entre sí mediante una capa de unión. La capa de unión es, preferentemente, una poliamida 6-12 o una poliolefina modificada por un anhídrido. El plastificante y la caprolactama residual de las capas de PA 6 exudan y ocasionan la deslaminación de las capas y la aparición de rigidez en las capas de PA 6. El tubo deja de presentar propiedades mecánicas suficientes. Además, la poliamida 6 presenta una captura de humedad mucho más importante que la del PA 11 o del PA 12 y por lo tanto sus propiedades mecánicas descienden fuertemente.

El documento FR2688858 describe la utilización de un tubo flexible multicapa, comprendiendo dicho tubo una capa interior seleccionada entre poliamidas, una capa exterior de poliamida seleccionada entre PA11 y PA12 y una capa de aglutinante dispuesta entre la capa interior y la capa exterior.

El documento US2002/0012806 describe un tubo flexible multicapa que comprende una capa interior de poliamida seleccionada entre poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido que tenga de 9 a 12 átomos de carbono, una capa exterior de poliamida elegida entre PA11 y PA12, una capa intermedia dispuesta entre la capa interior y la capa exterior, y una capa de aglutinante de copoliamida.

Se han descubierto ahora tubos flexibles a base de poliamida que no presentan las desventajas anteriormente citadas, constituidos por varias capas de poliamida y mezclas a base de poliamida. Son menos caros que los tubos monocapa de PA 11 o PA 12, que son la referencia ya que tienen las propiedades.

[Breve descripción de la invención]

De acuerdo con una primera realización, la presente invención se refiere al uso de un tubo flexible multicapa para el aire comprimido tal como se define en la reivindicación 1, comprendiendo el tubo

- una capa interior en contacto con el aire comprimido seleccionada entre poliamidas, mezclas de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter,
- una capa exterior de poliamida seleccionada entre PA11, PA 12, poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y un diácido alifático de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12, que tengan bien más del 90% de motivos 11 o bien más del 90% de motivos 12.

estando dispuesta una capa de copoliamida aglutinante entre la capa interior y la capa exterior.

De acuerdo con una variante de la invención, otras capas están dispuestas entre la capa interior y la capa exterior.

De acuerdo con una segunda realización, la presente invención se refiere a un tubo flexible multicapa para el aire comprimido definido en la reivindicación 5 y que comprende:

- una capa interior en contacto con el aire comprimido hecha de poliamida seleccionada entre PA 11, PA 12, poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y un diácido alifático de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12, que tengan ya sea más del 90% de motivos 11 o ya sea más del 90% de motivos 12,
- una capa exterior hecha de poliamida seleccionada entre los mismos productos que la capa interior y que puede ser igual o diferente,
- al menos una capa intermedia dispuesta entre la capa interior y la capa exterior seleccionada entre mezclas de poliamida y de poliolefina de matriz de poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, y
- una capa de copoliamida aglutinante dispuesta entre la capa interior y la capa exterior.

De acuerdo con una variante de la invención, se dispone una cinta de refuerzo entre la capa interior y la capa exterior.

[Descripción detallada de la invención]

En lo que se refiere a la capa interior y, en primer lugar, a las poliamidas, 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, oenantolactama y laurillactama;
- de una o varias sales o mezclas de diaminas como hexametilendiamina, dodecametilendiamina, metaxiliendiamina, bis-p aminociclohexilmetano y trimetilhexametilendiamina con diácidos tales como los ácidos isoftálico, tereftálico, adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

A modo de ejemplo de poliamida se puede citar PA 6, PA 6-6, PA 11 y PA 12.

También se pueden utilizar ventajosamente las copoliamidas. Se pueden citar las copoliamidas resultantes de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y un ácido alfa omega aminocarboxílico. Se pueden citar también las copoliamidas resultantes de la condensación de al menos un ácido alfa omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.

A modo de ejemplo de lactamas se pueden citar las que tienen de 3 a 12 átomos de carbono en el anillo principal y que pueden estar sustituidas. Se pueden citar, por ejemplo, β,β-dimetilpropiolactama, α,α-dimetilpropiolactama, amilolactama, caprolactama, caprilactama y laurillactama.

A modo de ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico se pueden citar el ácido amino-undecanoico y el ácido aminododecanoico. A modo de ejemplo de ácido dicarboxílico se puede citar el ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido butanodioico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico, ácido tereftálico, la sal de sodio o de litio del ácido sulfoisoftálico, los ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen un contenido del dímero de al menos el 98% y preferentemente están hidrogenados), y el ácido dodecanodioico $HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$.

La diamina puede ser una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono, puede ser arílica y/o cíclica saturada. A modo de ejemplo se pueden citar hexametilendiamina, piperazina, tetrametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 1,5 diaminohexano, 2,2,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, polioles diamina, isóforo diamina (IPD), metil pentametilendiamina (MPDM), bis(aminociclohexil) metano (BACM), bis(3-metil-4-aminociclohexil) metano (BMACM).

A modo de ejemplos de copoliamidas se pueden citar los copolímeros de caprolactama y de lauril lactama (PA 6/12), copolímeros de caprolactama, ácido adípico y de hexametilendiamina (PA 6/6-6), copolímeros de caprolactama, lauril lactama, ácido adípico y de hexametilendiamina (PA 6/12/6-6), copolímeros de caprolactama, lauril lactama, ácido amino 11 undecanoico, ácido azelaico y de hexametilendiamina (PA 6/6-9/11/12), copolímeros de caprolactama, lauril lactama, ácido amino 11 undecanoico, ácido adípico y de hexametilendiamina (PA 6/6-6/11/12), copolímeros de lauril lactama, ácido azelaico y de hexametilendiamina (PA 6-9/12).

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

Se pueden utilizar mezclas de poliamidas. De forma ventajosa, la viscosidad relativa de las poliamidas, medida en disolución al 1% en el ácido sulfúrico al 20°C, está comprendida entre 1,5 y 5.

En lo que se refiere a la capa interior y a los copolímeros en bloque de poliamidas y bloques de **poliéter** son el resultado de la copolicondensación de secuencias de poliamidas con extremos reactivos con secuencias poliéter con extremos reactivos, tales como, entre otras:

1) secuencias de poliamidas con diaminas en los extremos de la cadena, con secuencias de polioxialquilenos con ácidos dicarboxílicos en los extremos de la cadena.

2) secuencias de poliamidas con ácidos dicarboxílicos en los extremos de la cadena con secuencias de polioxialquilenos con diaminas en los extremos de la cadena obtenidas por cianoetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquilenos alifáticos alfa-omega dihidroxilados denominadas polieterdioles.

3) secuencias de poliamidas con ácidos dicarboxílicos en los extremos de la cadena con polieterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, polieteresteramidas. Estos copolímeros se utilizan ventajosamente.

Las secuencias de poliamidas con ácidos dicarboxílicos en los extremos de la cadena proceden, por ejemplo, de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos, de lactamas o de ácidos dicarboxílicos y diaminas en presencia de un ácido dicarboxílico limitante de la cadena.

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

El peso molecular en número $\overline{Mn}$ de las secuencias de poliamida está comprendido entre 300 y 15.000 y preferentemente entre 600 y 5.000. El peso $\overline{Mn}$ de las secuencias de poliéter está comprendido entre 100 y 6.000 y preferentemente entre 200 y 3.000.

Los polímeros en bloque de poliamida y bloque de poliéter pueden incluir también motivos repartidos de forma aleatoria. Estos polímeros se pueden preparar por la reacción simultánea del poliéter y de precursores de bloques de poliamida.

Por ejemplo, se puede hacer reaccionar el polieterdiol, 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 poliéteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diversos reactivos que, habiendo reaccionado de forma aleatoria, están repartidos de manera estadística a lo largo de la cadena de polímero.

Estos polímeros con bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que proceden de la copolicondensación de secuencias de poliamidas y poliéteres preparadas previamente 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 intrínseca entre 0,8 y 2,5 medido 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)

Los bloques de polieterdioles se utilizan bien tal como están y se copolicondensan con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos, o bien se aminan para transformarse en poliéter diaminas y se condensan con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos. También se pueden mezclar con precursores de poliamida y un limitador de cadena para preparar los polímeros con bloques de poliamidas y bloques de poliéteres con motivos repartidos de forma estadística.

Los polímeros con bloques de poliamidas y bloques de poliéteres 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 entre la cantidad de copolímero con bloques de poliamida y bloques de poliéter y la cantidad de poliamida, en peso, está comprendida ventajosamente entre 10/90 y 60/40 en peso, comprendida ventajosamente entre 10/90 y 60/40.

En lo que respecta a la capa interior y las mezclas de poliamida y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter esto equivale a sustituir una parte de la poliamida por un copolímero con bloques de poliamida y bloques de poliéter, es decir, utilizando una mezcla que comprende al menos una de los poliamidas anteriores y al menos un copolímero con bloques de poliamida y bloques de poliéter. Los copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter se han definido anteriormente. Se pueden citar, por ejemplo, las mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero en bloques de PA 6 y bloques de PTMG, mezclas de (i) PA 6 y (ii) copolímero en bloques de PA 12 y bloques de PTMG y mezclas de (i) PA 12 y (ii) copolímero en bloques de PA 6 o PA 12 y bloques de PTMG.

En cuanto a la poliolefina de la mezcla de poliamida y de poliolefina, 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, se ha designado la poliolefina como (B) y se describen a continuación las poliolefinas funcionalizadas (B1) y las poliolefinas no funcionalizadas (B2).

Una poliolefina no funcionalizada (B2) es clásicamente un homopolímero o copolímero de alfa olefinas o de

diolefinas, tales como por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, octeno-1, butadieno. A modo de ejemplo, se pueden citar:

- los homopolímeros y copolímeros de polietileno, 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 el polietileno metaloceno.

- los homopolímeros o copolímeros de propileno.

- los copolímeros etileno/alfa-olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de caucho de etileno-propileno) y etileno/propileno/dieno (EPDM).

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

- los copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o 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 la proporción de comonómero llegar hasta el 40% en peso.

La poliolefina funcionalizada (B1) puede ser un polímero de alfa olefinas que tiene motivos reactivos (las funcionalidades); dichos motivos reactivos son las funciones de ácido, anhídrido, o epoxi. A modo de ejemplo, se pueden citar las poliolefinas anteriores (B2) injertadas o copolimerizadas o terpolimerizadas mediante epóxidos insaturados tales como (met)acrilato de glicidilo, o mediante ácidos carboxílicos o sales o ésteres correspondientes tales como el ácido (met)acrílico (este puede estar neutralizado en todo o en parte por metales como Zn, etc.) o incluso mediante anhídridos de ácidos carboxílicos tales como el anhídrido maleico. Una poliolefina funcionalizada es, por ejemplo una mezcla PE/EPR, cuya relación en peso puede variar ampliamente, por ejemplo entre 40/60 y 90/10, estando dicha mezcla coinjertada con un anhídrido, especialmente anhídrido maleico, de acuerdo con una tasa de injerto por ejemplo de 0,01 a 5% en peso.

La poliolefina funcionalizada (B1) se puede seleccionar entre los (co)polímeros siguientes, injertados con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo, cuya tasa de injerto es, por ejemplo, de 0,01 a 5% en peso:

- de PE, de PP, de copolímeros de etileno con propileno, buteno, hexeno, u octeno que contengan por ejemplo de 35 a 80 % en peso de etileno;

- los copolímeros etileno/alfa-olefina tales como etileno/propileno, los EPR (abreviatura de caucho de etileno-propileno) y etileno/propileno/dieno (EPDM).

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

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

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

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

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

La poliolefina funcionalizada (B1) también puede ser un copolímero o terpolímero con al menos los motivos siguientes: (1) etileno, (2) (met)acrilato de alquilo o éster vinílico de ácido carboxílico saturado y (3) anhídrido como anhídrido maleico o ácido (met)acrílico o epoxi tal como (met)acrilato de glicidilo. A modo de ejemplo de poliolefinas funcionalizadas de este último tipo, se pueden citar los copolímeros siguientes, donde el etileno representa preferentemente al menos el 60% en peso y donde el termonómero (la función) representa por ejemplo de 0,1 a 10% en peso del copolímero;

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

- 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 ser salificarse con Zn o Li.

El término "(met)acrilato de alquilo" en (B1) o (B2) designará los metacrilatos y los acrilatos de alquilo en C1 a C8, y se puede seleccionar 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.

Además, poliolefinas antes citadas (B1) también pueden estar reticuladas mediante cualquier procedimiento o agente adecuado (diepoxi, diácido, peróxido, etc.); el término poliolefina funcionalizada también incluye las mezclas de poliolefinas anteriormente citadas con un reactivo difuncional tal como un diácido, dianhídrido, diepoxi, etc. susceptible de reaccionar con estas o bien las mezclas de al menos dos poliolefinas funcionalizadas que puedan 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.

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

Ventajosamente, las poliolefinas (B2) no funcionalizadas se seleccionan entre los homopolímeros o copolímeros de polipropileno y cualquier homopolímero de etileno o copolímero de etileno y un comonómero de tipo alfa olefínico superior tal que buteno, hexeno, octeno o 4-metil 1-penteno. Se pueden citar, por ejemplo, los PP, los PE de alta densidad, PE de densidad media, PE de baja densidad lineal, PE de baja densidad, PE de muy baja densidad. El experto en la técnica sabe que estos polietilenos se producen mediante un procedimiento "radicalario", según una catálisis de tipo "Ziegler" o, más recientemente, según una catálisis denominada de "metaloceno".

Ventajosamente, las poliolefinas funcionalizadas (B1) se seleccionan entre todos los polímeros que comprenden motivos alfa olefínicos y motivos portadores de funciones reactivas polares tales como las funciones epoxi, ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. A modo de ejemplos de dichos polímeros, se pueden citar los terpolímeros de etileno, de acrilato de alquilo y de anhídrido maleico o de metacrilato de glicidilo tales como los Lotader® del solicitante o las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico tales como Orevac® del solicitante así como los terpolímeros de etileno, acrilato de alquilo y de ácido (met)acrílico. Se pueden citar también los homopolímeros y copolímeros de polipropileno injertados con un anhídrido del ácido carboxílico y posteriormente condensados con poliamidas u oligómeros monoaminados de poliamida.

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

Para proporciones menores de (B), por ejemplo, 10 a 15 partes, es suficiente 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 utiliza una relación en peso (B1)/(B2) entre 5/35 y 15/25. También se puede utilizar solamente una mezcla de poliolefinas (B1) para obtener la reticulación.

De acuerdo con una primera forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina 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 (C1) + (C2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado.

De acuerdo con una variante de esta primera forma, 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) injertados con un 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 forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina la poliolefina (B) comprende (i) polipropileno y (ii) una poliolefina que sea resultado de la reacción entre una poliamida (C4) y un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

De acuerdo con una tercera forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina 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.

De acuerdo con una cuarta forma preferida de la mezcla de poliamida y de poliolefina la poliolefina comprende dos polímeros funcionalizados que comprenden al menos un 50 % en moles de motivos 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 en bloque de PA 6 y bloques de PTMG, y las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero en bloques de PA 12 y bloques de PTMG; estando comprendida la relación en peso entre las cantidades de copolímero y de poliamida entre 10/90 y 60/40.

En lo que respecta a la primera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

60 a 70 % de poliamida,

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

siendo el resto polietileno de alta densidad.

En lo que respecta al 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) se puede seleccionar entre los polietilenos anteriormente citados. Ventajosamente, (C1) es un polietileno de alta densidad (HDPE) cuya densidad está comprendida entre 0,940 y 0,965. El MFI de (C1) está comprendido (para 2,16 kg - 190°C) entre 0,1 y 3 g/10 Min.

El copolímero (C2) puede ser, por ejemplo, un elastómero de etileno / propileno (EPR) o de etileno / propileno / dieno (EPDM). (C2) puede ser también un polietileno de baja densidad (VLDPE) que sea bien un homopolímero de etileno, o bien un copolímero de etileno y una alfa olefina. (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 hemiésteres, sus anhídridos. Ventajosamente, (C2) es un EPR.

Ventajosamente se utilizan de 60 a 95 partes de (C1) por 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 se supera el marco de la invención si se utiliza un derivado funcional de dicho ácido. Los ejemplos de ácido carboxílico insaturado son los que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de dichos ácidos comprenden, por ejemplo, los anhídridos, los derivados de tipo éster, los derivados de tipo amida, los derivados de tipo imida y las sales metálicas (tales como las sales de metales alcalinos) de los ácidos carboxílicos insaturados.

Los ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, especialmente sus anhídridos, son monómeros de injerto especialmente preferidos. Estos monómeros de injerto comprenden, por ejemplo los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilciclohex-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, los 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 el anhídrido maleico.

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

En la mezcla de (C1) y (C2) modificada mediante injerto obtenida de la forma anteriormente mencionada, la cantidad del monómero de injerto se puede seleccionar de manera apropiada pero está comprendida preferentemente de 0,01 a 10 %, más preferentemente de 600 ppm a 2% con respecto al peso de (C1) y (C2) injertados. La cantidad del monómero injertado se determina a partir del análisis de las funciones succínicas mediante espectroscopia IRTF. El MFI de (C1) y (C2) que se han coinjertado es de 5 a 30 g/ 10 min. (190°C - 2,16 kg) preferentemente 13 a 20.

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

En lo que respecta a la variante de primera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

60 a 70 % de poliamida,

5 a 10 % de (C2) injertado,

5 a 10% de (C'2)

siendo el resto polietileno de alta densidad.

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

En lo que respecta a la segunda forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

60 a 70 % de poliamida,

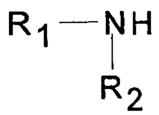
20 a 30% de polipropileno

3 a 10 % de una poliolefina que es el resultado de la reacción entre una poliamida (C4) con un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

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

Se describe ahora el producto injertado de esta segunda forma. Se empieza por preparar (C3) que es bien un copolímero de propileno y un monómero Insaturado X, o bien un polipropileno en el que se ha injertado un monómero insaturado X. X es cualquier monómero insaturado que se puede copolimerizar con propileno o injertarse en el polipropileno y que tenga una función que pueda reaccionar con una poliamida. Esta función puede ser, por ejemplo, un ácido carboxílico, un anhídrido del ácido dicarboxílico o un epóxido. A modo de ejemplo de monómero X se puede citar el ácido (met)acrílico, el anhídrido maleico y los epóxidos insaturados tales como (met)acrilato de glicidilo. Se utiliza ventajosamente el anhídrido maleico. En lo que respecta a los polipropilenos injertados, se puede injertar X a los homopolímeros o copolímeros de propileno, tales como los copolímeros etileno propileno mayoritarios en propileno (en moles). Ventajosamente, (C3) es tal que X está injertado. El injerto es una operación conocida por sí misma.

(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 anteriormente citados. Se pueden utilizar mezclas de poliamidas. Se utilizan ventajosamente PA-6, PA-11, PA 12, la copoliamida con motivos 6 y motivos 12 (PA-6/12), y la copoliamida basada en caprolactama, hexametilendiamina y ácido adípico (PA-6/6.6). Las poliamidas u oligómeros (C4) pueden tener terminaciones ácidas, de amina o monoamina. Para que la poliamida tenga una terminación monoamina es suficiente con utilizar un limitador de cadena de fórmula



donde:

R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene hasta 20 átomos de carbono,

R_2 es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alquenilo lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no saturado, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, laurilamina u oleilamina.

Ventajosamente, (C4) es un PA-6, un PA-11 o un PA-12. La proporción de C4 en C3 + C4 en peso está comprendida ventajosamente entre 0,1 y 60 %. La reacción entre (C3) y (C4) se lleva a cabo preferentemente en estado fundido. Por ejemplo, se puede amasar (C3) y (C4) en una extrusora a una temperatura generalmente comprendida entre 230 y 250°C. El tiempo medio de permanencia del material fundido dentro de la extrusora puede estar comprendido entre 10 segundos y 3 minutos y preferentemente entre 1 y 2 minutos.

En lo que respecta a la tercera forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

60 a 70 % de poliamida,

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

siendo el resto 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).

Ventajosamente, los copolímeros de etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico comprenden de 0,2 a 10 % en peso de anhídrido maleico, hasta un 40% y preferentemente de 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 más arriba. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C. Estos copolímeros están disponibles en el comercio. Se producen mediante polimerización radicalaria a una presión que puede estar comprendida entre 200 y 2500 bares (20.000 a 250.000 kPa).

En lo que respecta a la cuarta forma, las proporciones son ventajosamente las siguientes (en peso):

40 a 95 % de poliamida,

60 a 5 % de una mezcla de un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo -anhídrido maleico y un copolímero etileno - (met)acrilato de alquilo - metacrilato de glicidilo.

Ventajosamente, los copolímeros de etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico comprenden de 0,2 a 10 % en peso de anhídrido maleico, hasta un 40% y preferentemente de 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 más arriba. La temperatura de fusión está comprendida entre 80 y 120°C. Estos copolímeros están disponibles en el comercio. Se producen mediante polimerización radicalaria a una presión que puede estar comprendida entre 200 y 2500 bares (20.000 a 250.000 kPa).

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

Ventajosamente, el (met)acrilato de alquilo se selecciona entre el (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 de 20 a 35%. El MFI está comprendido entre 5 y 100 (en g/10 min a 190°C para 2,16 kg), La temperatura de fusión está comprendida entre 60 y 110°C. Este copolímero se puede obtener mediante polimerización radicalaria de monómeros.

Se pueden añadir 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 se puede citar especialmente:

- las aminas terciarias tales como la dimetillaurilamina, dimetilestearilamina, N-butilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, bencildimetilamina, piridina, dimetilamino-4-piridina, metil-l-imidazol, tetrametiletilhidrazina, N,N-dimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, una mezcla de aminas terciarias que tengan de 16 a 18 átomos de carbono y que se conocen con la denominación de dimetilsulfamina,

- fosfinas terciarias tales como la trifenilfosfina,

- alquilditiocarbamatos de cinc,

- ácidos.

No se supera el marco de la invención si una parte del copolímero de etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico se sustituye por un copolímero de etileno-ácido acrílico o un copolímero de etileno -anhídrido maleico cuyo anhídrido maleico está hidrolizado en todo o en parte. Estos copolímeros pueden incluir también (met)acrilato de alquilo. Esta parte puede representar hasta un 30% del copolímero de etileno - (met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico.

Según la primera forma de la invención el material de la capa interior se selecciona entre poliamidas, mezclas de

poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter.

Preferentemente, en las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz de poliamida, la poliamida se selecciona entre PA 6.

En lo que respecta a la capa exterior las poliamidas tienen ventajosamente un peso molecular promedio en número $\overline{Mn}$ en general superior o igual a 12000 y está ventajosamente comprendido entre 15000 y 50000. Su peso molecular promedio en peso $\overline{Mw}$ es por lo general superior a 24000 y está ventajosamente comprendido entre 30000 y 100000. Su viscosidad intrínseca (medida a 20 °C para una muestra de 5.10^{-3} g/cm^3 de meta-cresol) es por lo general superior a 0,9.

A modo de ejemplo de poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tenga de 9 a 12 átomos de carbono se pueden citar:

el PA 6-12 resultante de la condensación de hexametilendiamina y ácido 1,12-dodecanodioico,

el PA 9-12 resultante de la condensación de diamina en C9 y ácido 1,12-dodecanodioico,

el PA 10-10 resultante de la condensación de diamina en C10 y ácido 1,10-decanodioico,

el PA 10-12 resultante de la condensación de diamina en C10 y ácido 1,12-dodecanodioico.

En lo que respecta a las copoliamidas 11/12, que tienen ya sea más del 90% de motivos 11, ya sea más del 90% de motivos 12, son el resultado de la condensación del ácido amino 1-undecanoico con laurillactama (o el alfa omega aminoácido en C12).

Ventajosamente, la poliamida contiene un catalizador orgánico o mineral que se añade durante la policondensación. Preferentemente se trata del ácido fosfórico o hipofosfórico. La cantidad de catalizador puede ser de hasta 3000 ppm con respecto a la cantidad de poliamida y ventajosamente entre 50 y 1000 ppm.

No se supera el marco de la invención si se utiliza una mezcla de poliamidas.

Ventajosamente, la poliamida es PA 11 o PA 12.

La poliamida puede estar plastificada. En lo que respecta al plastificante, este se selecciona entre los derivados de bencenosulfonamida, tales como n-butil bencenosulfonamida (BBSA), etil toluenosulfonamida o N-ciclohexil toluenosulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tales como el parahidroxibenzoato de etil-2 hexilo y el parahidroxibenzoato de decil-2 hexilo; ésteres o éteres del alcohol de tetrahidrofurfurilo, como el alcohol de oligoetilenoxitetrahidrofurfurilo; y ésteres del ácido cítrico o del ácido hidroximalónico, tales como el oligoetilenoximalonato. Un plastificante especialmente preferido es la n-butil bencenosulfonamida (BBSA). No se supera el marco de la invención si se utiliza una mezcla de plastificantes. El plastificante se puede introducir en la poliamida durante la policondensación o posteriormente. La proporción de plastificante puede ser de 0 a 30 % en peso para respectivamente 100 al 70 % de poliamida y ventajosamente de 5 a 20%.

En lo que respecta al aglutinante, se designa de este modo a cualquier producto que permite la adhesión entre capas. De acuerdo con un ejemplo que no pertenece a la invención, el aglutinante puede ser una poliolefina funcionalizada que incluye una función de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. Se puede mezclar con una poliolefina no funcionalizada. De acuerdo con la invención, el aglutinante es una copoliamida. Para simplificar, se han descrito poliolefinas funcionalizadas (B1) y poliolefinas no funcionalizadas (B2).

A modo de primer ejemplo de aglutinante, se pueden citar las mezclas que comprenden:

- 5 a 30 partes de un polímero (D) que él mismo comprende una mezcla de un polietileno (D1) de densidad comprendida entre 0,910 y 0,940 y un polímero (D2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y polietilenos metalocenos, estando la mezcla (C1) + (C2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado,

- 95 a 70 partes de un polietileno (E) de densidad comprendida entre 0,910 y 0,930,

- siendo la mezcla de (D) y (E) de tal manera que:

su densidad está comprendida entre 0,910 y 0,930, el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 10000 ppm,

el MFI (norma ASTM D 1238 - 190°C - 2,16 kg) está comprendido entre 0,1 y 3 g / 10 min. El MFI designa el índice de fluidez en estado fundido.

La densidad del aglutinante está ventajosamente comprendida entre 0,915 y 0,920. Ventajosamente (D1) y (E) son LLDPE, preferentemente tienen el mismo comonómero. Este comonómero se puede seleccionar entre 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno. El ácido carboxílico Insaturado se puede sustituir por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

A modo de segundo ejemplo de aglutinante, se pueden citar las mezclas que comprenden:

- 5 a 30 partes de un polímero (F) que él mismo comprende una mezcla de un polietileno (F1) de densidad comprendida entre 0,935 y 0,980 y un polímero (F2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros de etileno, estando la mezcla (F1) + (F2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado,

- 95 a 70 partes de un polietileno (G) de densidad comprendida entre 0,930 y 0,950,

- siendo la mezcla de (F) y (G) de tal manera que;

• su densidad está comprendida entre 0,930 y 0,950 y ventajosamente entre 0,930 y 0,940,

• el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 10000 ppm,

• el MFI (índice de fluidez en estado fundido) medida según ASTM D 1238 a 190°C - 21,6 kg está comprendido entre 5 y 100.

El ácido carboxílico Insaturado se puede sustituir por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

A modo de tercer ejemplo de aglutinante, se pueden citar las mezclas que comprenden un polietileno de tipo HDPE, LLDPE, VLDPE o LDPE, 5 a 35 % de un polietileno de metaloceno injertado (con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del ácido carboxílico insaturado) y 0 al 35 % de un elastómero, siendo el total del 100%.

A modo de cuarto ejemplo de aglutinante, se pueden citar las mezclas que comprenden:

- 5 a 35 partes de un polímero (S) él mismo constituido por una mezcla de 80 a 20 partes de un polietileno metaloceno (S1) de densidad comprendida entre 0,865 y 0,915 y de 20 a 80 partes de un polietileno LL-DEP (S2) no metaloceno, estando la mezcla (S1) + (S2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado,

- 95 a 65 partes de un polietileno (T) seleccionado entre homopolímeros o copolímeros de polietileno y elastómeros,

- siendo la mezcla de (S) y (T) de tal manera que:

• el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 100000 ppm,

• el MFI (ASTM D 1238 - 190°C - 2,16 kg) está comprendido entre 0,1 y 10 g / 10 min. El MFI designa el índice de fluidez en estado fundido y se expresa en gramos por 10 minutos.

El ácido carboxílico Insaturado se puede sustituir por un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

En lo que respecta al aglutinante de copoliamida de acuerdo con la invención, las copoliamidas que son útiles en la presente invención tienen una temperatura de fusión (norma DIN 53736B) comprendida entre 60 y 200°C y su viscosidad relativa en disolución 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 está preferentemente cercana a la de los materiales de la capa exterior y de la capa interior.

De acuerdo con una primera forma de la invención, las copoliamidas proceden de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos de lactamas o de ácidos dicarboxílicos y diaminas.

Según un primer tipo de la primera forma de la invención, las copoliamidas resultantes de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamas de 6 a 12 átomos de carbono o de una lactama y de un ácido aminocarboxílico que no tengan el mismo número de átomos de carbono en posible presencia de un limitador de cadena pueden ser, por ejemplo una monoamina o una diamina o un ácido monocarboxílico o una ácido dicarboxílico. Entre los limitadores de la cadena se pueden citar especialmente el ácido adípico, ácido

azelaico, ácido esteárico, dodecanodiamina. Las copoliamidas de este primer tipo pueden también comprender motivos que sean restos de diaminas y de ácidos dicarboxílicos.

A modo de ejemplo de ácido dicarboxílico se puede citar el ácido adípico, ácido nonanodioico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico.

A modo de ejemplo de ácido alfa omega aminocarboxílico se pueden citar el ácido aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

A modo de ejemplo de lactama se puede citar caprolactama y laurolactama (2-azaciclotridecanona).

Según un segundo tipo de la primera forma de la invención las copoliamidas son el resultado de la condensación de al menos un ácido alfa-omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico. El ácido alfa-omega aminocarboxílico, la lactama y el ácido dicarboxílico se pueden seleccionar entre los mencionados anteriormente.

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

A modo de ejemplo se pueden citar hexametilendiamina, piperazina, isóforo diamina (IPD), metil pentametilendiamina (MPDM), bis(aminociclohexil) metano (BACM), bis(3-meil-4-aminociclohexil) metano (BACM).

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 de la primera forma de la invención 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 respecta a la mezcla de copoliamidas 6/12 comprendiendo una en peso más de 6 que de 12 y comprendiendo la otra más de 12 que de 6, la copoliamida 6/12 es resultado de la condensación de caprolactama con laurillactama. Es evidente que "6" designa los motivos derivados de caprolactama y "12" designa los motivos derivados de laurillactama. No se supera el marco de la invención si la caprolactama se sustituye en todo o en parte por el ácido aminocaproico, del mismo modo para la laurillactama, que se podrá sustituir por el ácido aminododecanodioico. Estas copoliamidas pueden comprender otros motivos siempre que se respeten las relaciones entre las proporciones de 6 y 12.

Ventajosamente, la copoliamida rica en 6 comprende de 60 a 90 % en peso de 6 por, respectivamente, 40 a 10% de 12.

Ventajosamente, la copoliamida rica en 12 comprende de 60 a 90 % en peso de 12 por, respectivamente, 40 a 10% de 6.

En lo que respecta a las proporciones de la copoliamida rica en 6 y de la copoliamida rica en 12, estas pueden ser, en peso, de 40/60 a 60/40 y preferentemente 50/50.

Estas mezclas de copoliamidas pueden incluir también 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 disolución 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 está preferentemente cercana a la de los materiales de las capas adyacentes. Estos productos se fabrican mediante 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.

En lo que respecta a la segunda forma de la invención las capas internas y externas son ventajosamente de PA 11 o PA 12 y la capa intermedia se selecciona entre las formas ventajosas de la capa interior de la primera forma de la invención. El aglutinante de copoliamida en esta segunda forma se puede seleccionar entre los aglutinantes de copoliamida descritos en la primera forma.

El diámetro interior de los tubos de la presente invención puede estar comprendido entre 4 y 30 mm y ventajosamente entre 5 y 25 mm. Su espesor puede estar comprendido entre 0,5 y 5 mm.

Estos tubos se fabrican mediante coextrusión. Para los que contienen una cinta de refuerzo, esta se dispone después de haber extrudido las capas más internas, posteriormente por encima de esta cinta se terminan de coextrudir el resto de las capas mediante un dispositivo denominado "en cabeza de escuadra". Se pueden disponer

poner varias capas intermedias, una o varias cintas. Todas estas técnicas son conocidas por sí mismas.

Los tubos de la presente invención tienen una resistencia química muy buena en su capa exterior en particular al cloruro de zinc. También tienen una resistencia mecánica muy buena que permite en particular su conexión mediante el uso de conectores de pinzas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un tubo flexible multicapa para distribuir el aire comprimido a herramientas, máquinas-herramientas, diversos dispositivos y para los circuitos de frenado en vehículos de alta potencia, estando dicho tubo constituido por varias capas de poliamida, y mezclas a base de poliamida, y que comprende:

- una capa interior en contacto con el aire comprimido seleccionada entre poliamidas, mezclas de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter,

- una capa exterior de poliamida seleccionada entre PA 11, PA 12, poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y un diácido alifático de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12, que tengan ya sea más del 90% de motivos 11 o ya sea más del 90% de motivos 12, y

- una capa de copoliamida aglutinante dispuesta entre la capa interior y la capa exterior, que procede de la condensación de ácidos alfa-omega aminocarboxílicos de lactamas o de ácidos dicarboxílicos y diaminas seleccionados entre:

  o copoliamidas resultantes de la condensación de al menos dos ácidos alfa omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamas de 6 a 12 átomos de carbono o de una lactama y de un ácido aminocarboxílico que no tengan el mismo número de átomos de carbono en posible presencia de un limitador de cadena,

  o copoliamidas resultantes de la condensación de al menos un ácido alfa omega aminocarboxílico o una lactama, al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico, y

  o las copoliamidas que son una mezcla de una copoliamida 6/12 rica en 6 y de una copoliamida 6/12 rica en 12.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que se disponen otras capas entre la capa interior y la capa exterior.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que el material de la capa interior se selecciona entre las mezclas de poliamida y de poliolefina con matriz de poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de reivindicaciones anteriores en el que la capa exterior es de PA 11 o de PA 12.

5. Tubo flexible multicapa para aire comprimido constituido por varias capas de poliamida y mezclas a base de poliamida, y que comprende:

- una capa interior en contacto con el aire comprimido hecha de poliamida seleccionada entre PA 11, PA 12, poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y un diácido alifático de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12, que tengan bien más del 90% de motivos 11 o bien más del 90% de motivos 12,

- una capa exterior de poliamida seleccionada entre PA 11, PA 12, poliamidas alifáticas resultantes de la condensación de una diamina alifática de 6 a 12 átomos de carbono y un diácido alifático de 9 a 12 átomos de carbono y las copoliamidas 11/12, que tengan bien más del 90% de motivos 11 o bien más del 90% de motivos 12,

- al menos una capa intermedia dispuesta entre la capa interior y la capa exterior seleccionada entre mezclas de poliamida y de poliolefina de matriz poliamida, copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, mezclas de poliamidas y copolímeros con bloques de poliamida y bloques de poliéter, y

- al menos una capa de copoliamida aglutinante dispuesta entre la capa interior y la capa exterior.

6. Tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el material de las capas interna y externa se selecciona entre PA 11 y PA 12.

7. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliolefina 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 (C1) + (C2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliolefina 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) injertados con un ácido carboxílico insaturado y (iii) un polímero (C'2) seleccionado entre elastómeros, polietilenos de muy baja densidad y copolímeros de etileno.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliolefina comprende (i) polipropileno y (ii) una poliolefina que es el resultado de la reacción entre una poliamida (C4) con un copolímero (C3) que comprende propileno y un monómero insaturado X, injertado o copolimerizado.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliolefina comprende (i) un polietileno de tipo EVA, LLDPE, VLDPE o metaloceno y (ii) un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo - anhídrido maleico.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliolefina comprende dos polímeros funcionalizados que comprenden al menos un 50 % en moles de motivos de etileno y que pueden reaccionar para formar una fase reticulada.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o tubo de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual, en la mezcla de poliamida y poliolefina con matriz de poliamida, la poliamida se selecciona entre las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero en bloque de PA 6 y bloques de PTMG, y las mezclas de (i) poliamida y (ii) copolímero en bloques de PA 12 y bloques de PTMG; estando comprendida la relación en peso entre las cantidades de copolímero y de poliamida entre 10/90 y 60/40.

13. Uso de un tubo flexible multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6 para distribuir el aire comprimido a herramientas, máquinas-herramientas, diversos dispositivos y para los circuitos de frenado en vehículos de alta potencia.