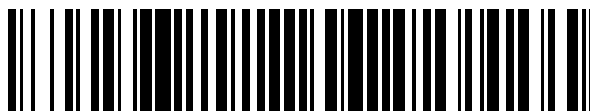


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 495**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/36 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

F16L 11/12 (2006.01)

F16L 11/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2006 E 06075797 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 1717022**

54 Título: **Tubo multicapa a base de poliamida para la transferencia de fluidos**

30 Prioridad:

29.04.2005 FR 0504405
28.07.2005 US 703527 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AMOUROUX, NICOLAS y
STENG, MICHAËLA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 453 495 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).

DESCRIPCION

Tubo multicapa a base de poliamida para la transferencia de fluidos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un tubo multicapa a base de poliamida para la transferencia de fluidos.

- 5 Como ejemplos de tubos para la transferencia de fluidos, pueden mencionarse los tubos de combustible y en particular aquellos para llevar combustible desde el depósito a los motores de vehículos a motor. Como otros ejemplos de transferencia de fluidos, pueden mencionarse los fluidos empleados en las pilas de combustible, sistemas de CO₂ para refrigeración y acondicionamiento del aire, sistemas hidráulicos, circuitos de refrigeración, acondicionamiento del aire y transferencia de potencia a presión media, tubos sumergidos en depósitos y tubos para
10 el tratamiento de efluentes y líneas de vapor.

- Por motivos de seguridad y protección del medioambiente, la fabricación de vehículos a motor requiere que estos tubos exhiban buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia a la presión, resistencia a la vibración y flexibilidad, con un buen comportamiento al impacto cuando se enfrían y se encuentran a una temperatura elevada (en particular en fluidos que contienen alcoholes, tales como metanol y etanol). Estos tubos deben también tener
15 buena resistencia a los aceites de lubricación de los motores y combustibles. Estos tubos se fabrican mediante coextrusión de las diversas capas empleando técnicas convencionales para materiales termoplásticos. La invención resulta particularmente útil para el transporte de combustibles.

Estado de la técnica y el problema técnico

- Existen muchas patentes que describen tubos multicapa a base de poliamida. Es necesario utilizar múltiples capas debido a que no existe ningún polímero o mezcla polimérica que tenga al mismo tiempo todas las propiedades de resistencia mecánica y resistencia a los productos transportados. Sin embargo, en la mayoría de las estructuras multicapa es necesario disponer de capas adhesivas con el fin de unir entre sí las diversas capas de polímero, cuyas
20 capas de polímero son con frecuencia incompatibles, incrementando con ello el número de capas y complicando la fabricación.

- 25 La US 2004-0096615 describe mangueras de tres y dos capas que comprenden capas formadas a partir de copolímero de nylon 6,12.

De acuerdo con una modalidad, se ha encontrado ahora un tubo que comprende, en sucesión, una capa exterior hecha de PA-11 (o PA-12), una capa intermedia hecha de una poliamida resistente a la temperatura (del tipo PA-6,10) y una capa interior hecha de PA-11 o PA-12 conductora o no conductora.

- 30 La capa exterior de PA-11 (o PA-12) aporta resistencia química, resistencia al cloruro de zinc, resistencia al impacto y propiedades dinámicas. La capa intermedia proporciona la resistencia mecánica y muy particularmente la resistencia a la presión a elevada temperatura. La capa interior de PA-11 o PA-12 conductora o no conductora aporta posiblemente conductividad, propiedades mecánicas y resistencia química. Las capas se adhieren entre sí sin una unión por coextrusión. El tubo puede ser liso o provisto de partes lisas y partes anilladas. De acuerdo con
35 otras modalidades, el tubo puede tener solo dos capas.

Breve descripción de la invención

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

- una capa (1) hecha de poliamida nylon-11 o nylon-12;
- 40 • una capa intermedia (2) que comprende en peso, siendo el total de 100%:
 - 50 a 100% de al menos una poliamida A1 de fórmula X, Y/Z o 6, Y₂/Z en donde X representa residuos de una diamina alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, Y representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 10 a 14 átomos de carbono, Y₂ representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 15 a 20 átomos de carbono, Z representa al menos una unidad elegida entre residuos de una lactama, residuos de un
45 ácido α,Ω -aminocarboxílico, la unidad X1, Y1, en donde X1 representa residuos de una diamina e Y1 representa residuos de un diácido, estando comprendidas las relaciones en peso $Z/(X+Y+Z)$ y $Z/(6+Y_2+Z)$ entre 0 y 15%, y
 - 0 a 50% de poliamida nylon-11 o poliamida nylon-12;

- una capa opcional (3) hecha de poliamida nylon-11 o poliamida nylon-12;
- siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí, siendo la capa interior la capa en contacto con el fluido transportado.

Si la capa (3) está presente, esta es la capa interior, de otro modo es la capa (2) la que es la capa interior.

- 5 De acuerdo con una modalidad de la invención, la capa interior contiene un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial de preferentemente menor de $10^6 \Omega$.

De acuerdo con otra modalidad de la invención, la capa interior consiste en dos capas adyacentes - una no contiene esencialmente material conductor de la electricidad mientras que la otra está colocada sobre el lado interno del tubo pero contiene además un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial de preferentemente menor de $10^6 \Omega$. Estas capas pueden consistir de los mismos polímeros, pero aquella colocada sobre el interior contiene además el material conductor de la electricidad. Convenientemente, estas capas consisten de los mismos polímeros.

10 Por ejemplo, en el caso en donde la capa (3) está presente, la capa interior (3) no contiene esencialmente material conductor de la electricidad y el tubo incluye una capa (3a) colocada sobre el lado de la capa (3), siendo esta capa una poliamida pero conteniendo además un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial de preferentemente menor de $10^6 \Omega$. Esta capa (3a) llega a ser la capa interior. En una modalidad específica Z es 0. En otra modalidad específica el tubo multicapa está constituido solo de las capas (1) a (3), siendo las capas (1) y/o (3) opcionales como se ha explicado anteriormente. En otra modalidad específica las capas no contienen fibras tales como fibras de vidrio.

20 Estos tubos pueden tener un diámetro exterior de 6 a 110 mm y un grosor de pared de alrededor de 0,3 a 5 mm. Convenientemente, el tubo de combustible de acuerdo con la invención tiene un diámetro exterior del orden de 4 a 32 mm y un grosor de pared total de 0,8 mm a 2,5 mm.

Estos tubos también tienen una buena resistencia a combustibles y a los aceites de lubricación de motores. Estos tubos exhiben propiedades mecánicas muy buenas a bajas o altas temperaturas.

25 La invención también se refiere al uso de estos tubos para el transporte de combustible.

Descripción detallada de la invención

30 **Con respecto a la PA-11 o PA-12 de la capa (1)**, su viscosidad inherente puede estar comprendida entre 1 y 2 y convenientemente entre 1,2 y 1,8. La viscosidad inherente se mide a 20° C para una concentración de 0,5% en metacresol. La poliamida de la capa exterior (1) puede contener de 0 a 30% en peso de al menos un producto elegido entre plastificantes y modificadores del impacto con 100% a 70% de poliamida, respectivamente.

35 Como ejemplos de plastificantes se pueden mencionar derivados de bencenosulfonamida tales como N-butilbencenosulfonamida (BBSA), etiltoluenosulfonamida o N-ciclohexiltoluenosulfonamida; ésteres de ácidos hidroxibenzoicos, tales como 2-etilhexil-para-hidroxibenzoato y 2-decilhexil-para-hidroxibenzoato; ésteres o éteres de alcohol tetrahidrofurfurílico, tal como alcohol oligoetilenoxitetrahidrofurfurílico y ésteres de ácido cítrico o ácido hidroximalónico, tal como oligoetilenoximalonato. También se puede mencionar decilhexil-para-hidroxibenzoato y etilhexil-para-hidroxibenzoato. Un plastificante particularmente preferido es N-butilbencenosulfonamida (BBSA).

40 Como ejemplos de modificadores del impacto, se pueden mencionar poliolefinas, poliolefinas reticuladas, elastómeros EPR, EPDM, SBS y SEBS, siendo posible que estos elastómeros estén injertados con el fin de facilitar su compatibilización con poliamidas, copolímeros que contienen bloques de poliamida y bloques de poliéter. Estos copolímeros que contienen bloques de poliamida y bloques de poliéter son conocidos per se - los mismos también se conocen por el nombre PEBA (poliéter-bloque-amida). También se pueden mencionar los elastómeros acrílicos, por ejemplo aquellos del tipo NBR, HNBR y X-NBR.

Esta poliamida puede contener los aditivos usuales, especialmente estabilizantes UV y otros estabilizantes, antioxidantes, ignífugos.

45 **Con respecto a la capa intermedia (2), la poliamida A1 y "X"**, la diamina puede ser una α,ω -diamina de cadena lineal. Puede estar ramificada o puede ser una mezcla de una diamina lineal (cadena recta) y una diamina ramificada.

Con respecto a "Y", el diácido puede ser un α,ω -diácido de cadena recta. Puede estar ramificado o puede ser una

mezcla de un diácido lineal (cadena recta) y un diácido ramificado.

Con respecto a "Z", su proporción es suficiente para rebajar la cristalinidad de PA-X,Y y para facilitar la adición de plastificante o modificador del impacto, pero no tan grande que se obtenga una copoliamida que tiene un punto de fusión por debajo de aquel de la PA-12 o PA-11. Esta proporción es a lo sumo de 15%, aunque puede variar en función de la naturaleza de los constituyentes de Z. El experto en la materia puede verificar fácilmente la reducción de cristalinidad llevando a cabo una medición DSC (Calorimetría de Exploración Diferencial) sobre la PA-X,Y y luego sobre la PA-X,Y/Z. Convenientemente, la proporción de Z está comprendida entre 0 y 10%. La lactama se puede elegir entre caprolactama y lauril lactama. X1 es por ejemplo una diamina alifática e Y1 es por ejemplo es un diácido alifático. El número de átomos de carbono de X1 puede estar comprendido entre 6 y 14. El número de átomos de carbono de Y1 puede estar comprendido entre 6 y 14.

Convenientemente, la poliamida A1 es PA-6,10 (unidades de hexametildiamina y ácido sebácico), PA-6,12 (unidades de hexametildiamina y ácido dodecanodioico), PA-6,14 (que tiene unidades de hexametildiamina y ácido C14), PA-6,18 (que tiene unidades de hexametildiamina y ácido C18).

La poliamida A1 se prepara empleando las técnicas conocidas para la producción de poliamidas y a la misma se puede añadir PA-11 o PA-12 con el fin de regular su módulo o su nivel de adherencia a las otras capas.

Con respecto a las proporciones de A1 y de PA-11 o PA-12 en esta capa intermedia, las mismas son convenientemente de 70 a 100% por 30 a 0% de PA-11 o PA-12, respectivamente.

Las viscosidades inherentes de A1 y de la PA-11 o PA-12 de la capa intermedia se eligen, por ejemplo, dentro del mismo intervalo que las viscosidades inherentes de la poliamida de la capa (1). La capa intermedia puede contener plastificantes, modificadores del impacto y aditivos elegidos entre aquellos descritos en el caso de la capa (1).

Con respecto a la PA-11 y PA-12 de la capa (3), estas ya han sido descritas anteriormente en el caso de la capa (1). Las mismas pueden contener plastificantes, modificadores del impacto y aditivos elegidos entre aquellos descritos en el caso de la capa (1). Convenientemente, la poliamida de la capa (1) es la misma que aquella de la capa (3) y también la misma que la poliamida de la capa intermedia que se añade a la poliamida A1.

Con respecto a la capa interior que contiene un material conductor de la electricidad, se puede mencionar por ejemplo, negro de humo, fibras de carbono y nanotubos de carbono. Convenientemente, se emplea un negro de humo elegido entre aquellos que tienen un área superficial específica BET, medida de acuerdo con la norma ASTM D 3037-89 de 5 a 200 m²/g y una absorción DBP, medida de acuerdo con la norma ASTM D 2414-90, de 50 a 300 ml/100 g. La proporción de negro en peso es convenientemente de 15 a 30% por 85 a 70% de los otros constituyentes, respectivamente, y con preferencia es de 17 a 23% por 83 a 77% de los otros constituyentes, respectivamente. Estos negros de humo se describen en la solicitud de patente WO 99/33908.

Si la capa (3) está presente, con respecto a la capa interior (3a) colocada sobre el lado del a capa (3), esta capa está hecha de una poliamida pero contiene además un material conductor de la electricidad que produce una resistividad superficial de preferentemente menor de 10⁶ Ω. Puede ser de la misma composición que la capa (3), excepto que contiene un material conductor de la electricidad. El tipo de material conductor de la electricidad y las proporciones son iguales que lo descrito a este respecto en el caso de la capa (3) anteriormente. Convenientemente, la poliamida de la capa (3a) es del mismo tipo que aquella de la capa (3), es decir si la capa (3) está hecha de PA-12 entonces la capa (3a) está hecha de PA-12.

Los compuestos de las diversas capas se pueden producir mediante técnicas convencionales para la mezcla en estado fundido de materiales termoplásticos. Los tubos de la invención pueden ser producidos mediante técnicas de coextrusión convencionales, combinadas opcionalmente con técnicas de moldeo con el fin de producir los tubos provistos de anillos.

Ejemplos

Formulación de la PA-11: PA-11 + 13% BBSA + estabilizante;

Formulación de la PA-6,10 (+PA-11): PA-6,10 + 10% PA-11 + 13% BBSA + estabilizante;

Formulación de la PA-6,10: PA-6,10 + 13% BBSA + estabilizante;

Formulación de la PA-6,12: PA-6,12 + 13% BBSA + estabilizante;

Formulación de la PA-11 conductiva: 65% PA-11 (BESNO P40TL) + 12% Pebax A + 22% granular Ensaco 250 black

+ 1% estabilizante.

El negro de humo fue suministrado por 3M bajo el nombre "Granular Ensaco 250" - la absorción DBP fue de 190 ml/g y el área superficial BET fue de 65 m²/g aproximadamente. Pebax A representa un copolímero que tiene bloques de PA-12 y bloques de PTMG, con una viscosidad inherente de 1,5. Los siguientes tubos multicapa fueron extruidos en una geometría 6 x 8 (diámetro exterior 8 mm, grosor de pared 1 mm), desde el exterior hacia el interior:

5

Tubo 1 (comparativo):

900 µm PA-11/100 µm PA-11 conductiva

Tubo 2, tricapa de acuerdo con la invención:

400 µm PA-11/500 µm PA-6,10 (+ PA-11)/100 µm PA-11 conductivo;

10

Tubo 3, tricapa de acuerdo con la invención:

250 µm PA-11/500 µm PA-6,10 /250 µm PA-11;

Tubo 4, bicapa de acuerdo con la invención:

900 µm PA-6,10(+ PA-11)/100 µm PA-11 conductivo; y

Tubo 5, bicapa de acuerdo con la invención:

15

900 µm PA-6,12/100 µm PA-11 conductivo.

	Método	Tubo comparativo 1	Tubo 2 de acuerdo con la invención	Tubo 3 de acuerdo con la invención	Tubo 4 de acuerdo con la invención	Tubo 5 de acuerdo con la invención
Presión de estallido instantánea a 130° C (MPa (bar))	DIN 73378	2.6 (26)	3.3 (33)	3.5 (35)	3.8 (38)	3.6 (36)
Tensión modulo en tubo, a 23° C, 1 mm/min	ISO 527	350	450	500	560	670
Adhesión intercapa	SAE J2260	OK	OK	OK	OK	OK
Resistividad superficial (kohm por cuadrado)	SAE J2260	10	10	10 ⁹	10	10

REIVINDICACIONES

1. Tubo multicapa que comprende, en su dirección radial desde el exterior hacia el interior:

- una capa (1) hecha de poliamida nylon-11 o nylon-12;

5 • una capa intermedia (2) que comprende en peso, siendo el total de 100%:

- 50 a 100% de al menos una poliamida A1 de fórmula $X, Y/Z$ o $6, Y_2/Z$ en donde

X representa residuos de una diamina alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

Y representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 10 a 14 átomos de carbono,

Y₂ representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 15 a 20 átomos de carbono,

10 Z representa al menos una unidad elegida entre:

· residuos de una lactama,

· residuos de un ácido α,Ω -aminocarboxílico, y

· una unidad X₁, Y₁, en donde X₁ representa residuos de una diamina e Y₁ representa residuos de un diácido, estando comprendidas las relaciones en peso $Z/(X+Y+Z)$ y $Z/(6+Y_2+Z)$ entre 0 y 15%, y

15 - 0 a 50% de poliamida nylon-11 o poliamida nylon-12;

siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí sin una capa de unión por coextrusión, siendo dicha capa (2) la capa interior destinada a estar en contacto con el fluido transportado.

2. Tubo multicapa que comprende, en su dirección radial desde el exterior hacia el interior:

- una capa (1) hecha de poliamida nylon-11 o nylon-12;

20 • una capa intermedia (2) que comprende en peso, siendo el total de 100%:

- 50 a 100% de al menos una poliamida A1 de fórmula $X, Y/Z$ o $6, Y_2/Z$ en donde

X representa residuos de una diamina alifática que tiene de 6 a 10 átomos de carbono,

Y representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 10 a 14 átomos de carbono,

Y₂ representa residuos de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 15 a 20 átomos de carbono,

25 Z representa al menos una unidad elegida entre:

· residuos de una lactama,

· residuos de un ácido α,Ω -aminocarboxílico, y

· una unidad X₁, Y₁, en donde X₁ representa residuos de una diamina e Y₁ representa residuos de un diácido, estando comprendidas las relaciones en peso $Z/(X+Y+Z)$ y $Z/(6+Y_2+Z)$ entre 0 y 15%, y

30 - 0 a 50% de poliamida nylon-11 o poliamida nylon-12;

- una capa (3) hecha de poliamida nylon-11 o nylon-12;

siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí sin una capa de unión por coextrusión, siendo dicha capa (3) la capa interior destinada a estar en contacto con el fluido transportado.

3. Tubo según la reivindicación 1 o 2, en donde la capa interior contiene un material conductor de la electricidad.
4. Tubo según la reivindicación 2, que contiene además una capa (3a) colocada sobre el lado de la capa (3) y siendo así la capa interior la destinada a estar en contacto con el fluido transportado, conteniendo dicha capa (3a) un material conductor de la electricidad mientras que dicha capa (3) no contiene esencialmente material conductor de la electricidad.
5. Tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la poliamida A1 es PA-6,10.
6. Tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la poliamida A1 es PA-6,12.
7. Tubo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la poliamida A1 es PA-6,14.
8. Tubo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las proporciones de poliamida A1 son de 70 a 100% por 30 a 0% de PA-11 o PA-12.
9. Tubo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de poliamida (1) puede comprender 0-30% en peso de al menos un producto elegido entre plastificantes y modificadores del impacto, por 100% a 70% de poliamida, respectivamente, o de aditivos.
10. Tubo según la reivindicación 2, en donde la poliamida de la capa (3) comprende al menos un producto elegido entre plastificantes y modificadores del impacto o aditivos.
11. Uso del tubo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el transporte de combustible.
12. Uso del tubo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el transporte de fluidos, siendo dichos fluidos aquellos utilizados en pilas de combustible, sistemas de CO₂ para refrigeración y acondicionamiento del aire, sistemas hidráulicos, circuitos de refrigeración, acondicionamiento del aire y transferencia de potencia a presión media, tubos sumergidos en depósitos y tubos para el tratamiento de efluentes y líneas de vapor.