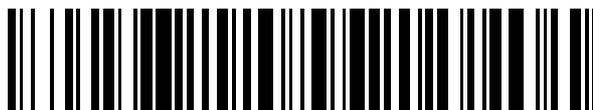


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 842**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2012 E 12713740 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2697055**

54 Título: **Estructura de capas múltiples que comprende una capa de una copoliamida específica y una capa de barrera**

30 Prioridad:

14.04.2011 FR 1101176

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

25.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONTANARI, THIBAUT;
MONTEZIN, FABRICE;
VERMOGEN, ALEXANDRE;
BLONDEL, PHILIPPE y
BENET, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 487 842 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

Estructura de capas múltiples que comprende una capa de una copoliámidas específica y una capa de barrera

5 La invención se refiere a una estructura de capas múltiples que comprende como capa externa, una capa de una composición que comprende principalmente una o varias copoliámidas semicristalinas específicas y como una capa interior, una capa de barrera a base de fluoropolímeros específicos, así como a su uso para la transferencia y/o el almacenamiento de fluidos, tales como un aceite, un líquido a base de solución que contiene urea, un combustible, en particular, un combustible de alcohol, un líquido de refrigeración, un fluido refrigerante o incluso emanaciones de gas de motor.

10 En el ámbito de los transportes y del automóvil en particular, existen numerosos tubos, compuestos por una composición a base de polímeros, destinados a transportar fluidos tales como, por ejemplo, carburantes con más o menos octanaje, líquido de refrigeración (alcohol y agua), líquido de frenos, fluidos refrigerantes presentes en el circuito de climatización, aceite, emanaciones de gas de motor o incluso soluciones que contienen urea.

15 Por razones de protección del medio ambiente, los tubos y los depósitos deben presentar una buena propiedad de barrera frente a dichos fluidos, con el fin de evitar su pérdida por evaporación. Por propiedad de barrera se hace referencia al hecho de que el material de estos tubos y depósitos es muy poco permeable a los fluidos que almacena o que transporta.

Por otra parte, por razones de seguridad, estos tubos y depósitos deben ser muy resistentes mecánica y químicamente, en particular para resistir la deformación en caso de impacto o de accidente. También deben ser lo suficientemente flexibles para facilitar su uso en el vehículo, sobre todo durante su instalación en particular.

20 Por lo general, se usan tubos y depósitos constituidos por estructuras de capas múltiples, que implican, como capa interior, al menos una capa de barrera, y como una capa externa, una capa de polímero resistente. Esta última capa puede consistir en particular en poliamida alifática con un alto índice de carbonos y flexible, cuya función es, entre otras, asegurar la resistencia mecánica y química de toda la estructura de capas múltiples.

25 Como ejemplos de poliamidas alifáticas con un alto índice de de carbonos y flexibles, se pueden mencionar las composiciones a base de poliamida 12 o PA12, PA11, PA10.10, PA10.12 o PA12.12.

30 Estas poliamidas poseen numerosas propiedades ventajosas. Son resistentes mecánicamente con una buena resistencia al impacto en frío y elongación en la rotura elevada. Son resistentes químicamente, en particular, al cloruro de cinc y a la hidrólisis. Absorben poca humedad y son de dimensiones estables. Son resistentes al envejecimiento a alta temperatura en presencia de oxígeno (oxidación térmica). Son flexibles y, lo más importante, se pueden hacer flexible fácilmente por adición de un agente plastificante, si fuera necesario.

Estas poliamida se poseen temperaturas de fusión, denominadas T_m , inferiores a aproximadamente 200 °C (medido por DSC según la norma ISO 11357).

35 Por otro lado, los polímeros de barrera usados generalmente para constituir la capa impermeable son fluoropolímeros tales como el polifluoruro de vinilideno (PVDF) funcionalizado, poliamidas semiaromáticas tales como PA9.T, PA10.T/6.T, PAMXD.6 u otros polímeros tales como el copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH), por disulfuro de fenileno (PPS) o polinaftalato de butileno (PBN) funcionalizado.

40 En el ámbito de los transportes y del automóvil, en la actualidad asistimos a un aumento de las temperaturas bajo el capó del motor. Los motores funcionan a temperaturas más elevadas y están más confinados. Además, por razones de aumento de peso, se contempla reemplazar los tubos de metal o de goma, que funcionan a alta temperatura, por tubos de polímero. Las temperaturas bajo el capó del motor aumentan hasta el punto de superar cada vez más a menudo la temperatura de fusión (T_m) del polímero que constituye la capa exterior, y en particular de la capa de poliamida flexible con alto índice de carbonos. Por lo tanto, es necesario encontrar una alternativa a los tubos de metal o de goma, pero esta alternativa debe conservar la mayor parte de las cualidades de las poliamidas alifáticas con alto índice de carbonos y flexibles y usadas por lo general. Las cualidades necesarias son en particular flexibilidad, resistencia química, baja absorción de agua, impactos en frío, elongación en la rotura al elevado, resistencia al envejecimiento en aire y fluidos calientes, y por último la capacidad de ponerse en práctica a temperaturas no excesivamente elevadas.

50 Las poliamidas alifáticas con bajo índice de carbono, tales como PA6, PA6.6, PA4.6 son bien conocidas. Éstas presentan temperaturas de fusión T_m muy por encima de las de las poliamidas flexibles con alto índice de carbono, por lo general de 220 °C a 300 °C. Sin embargo, no son químicamente resistentes, en particular al cloruro de cinc. Del mismo modo, son muy inferiores en la absorción de agua, en estado de impacto en frío y envejecimiento, incluso combinados con polímeros flexibles, tales como modificadores del impacto. Estas poliamidas alifáticas de bajo índice

de carbono, no son por lo tanto una solución a este problema.

Las poliamidas semiaromáticas tales como PA6.T/6.I, PA6.T/6.I/6.6, PA4.T/6.T/6.6 y PAMXD.6, presentan, en cuanto a ellas temperaturas de fusión T_m mucho más elevadas, por lo general de 240 °C a 340 °C. Sin embargo, particularmente rígidas y su elongación en la rotura es débil, incluso en combinación con polímeros flexibles, tales como modificadores del impacto. En cuanto a otras propiedades, también son igualmente inferiores a las poliamidas alifáticas con alto índice de carbón. Estas poliamidas no pueden presentar una alternativa aceptable.

Más recientemente aparecieron las poliamidas semiaromáticas con alto índice de carbono, tales como PA9.T, PA9.T/9'.T (9' designa un subpatrón derivado de la 2-metil-1,8-nonanodiamina, isómero de la nonanodiamina), PA10.T/6.T y PA10.T. Éstas tienen temperaturas de fusión T_m muy superiores a las de las poliamidas alifáticas con alto índice de carbono, por lo general de 260 °C a 320 °C. Tienen buenas prestaciones en resistencia química, en absorción de agua, pero son muy rígidas. Apenas es posible hacerlas flexibles por incorporación de plastificantes. Otra desventaja es que requieren de aplicación muy elevadas, por lo generalmente de aproximadamente 300-340 °C. En el ámbito de las estructuras de capas múltiples, esto hace elevar la temperatura local de los otros polímeros, lo que puede conducir a la degradación de estos últimos, si la temperatura impuesta se acerca o supera su temperatura de degradación. Estas poliamidas no pueden ser una solución aceptable.

El documento EP 1 864 796 describe el uso de una estructura de capas múltiples que comprende al menos dos capas a base de poliamida semiaromática con alto índice de carbono de tipo 9.T con, en la capa exterior, un contenido de modificador del impacto superior al de la capa interna. Esto permite resolver el problema de la resistencia al impacto insuficiente, pero no resuelve el problema de la baja elongación a la rotura, la rigidez todavía grande, la incapacidad de hacer flexible la capa exterior por la presencia de un plastificante, la resistencia al envejecimiento mediocre. Por lo tanto, el problema planteado no se resuelve.

En los documentos EP 1 470 910, EP 1 245 657 y WO 2006/056581, se encuentra la descripción de estructuras de capas múltiples a base de poliamida y de fluoropolímero, pero los rendimientos no son suficientes (véanse las estructuras 20, 21, 22 y 24 de los ejemplos).

Por lo tanto, el problema técnico que se plantea consiste en proporcionar la estructura de capas múltiples que presenta las características acumulativas siguientes, a saber una resistencia a una temperatura elevada de al menos 200 °C, buenas propiedades mecánicas (en particular flexibilidad, elongación en la rotura, resistencia a los impactos a temperaturas bajas) y químicas (en particular resistencia al $ZnCl_2$ y buenas propiedades de barrera al fluido almacenado o transportado), a la vez que presentan un envejecimiento muy débil de la estructura con el tiempo.

Con el fin de resolver el problema planteado, se descubrió una estructura de capas múltiples particular que combina, como capa externa, una composición a base de una copoliamida en particular definida por proporciones muy particulares en unidades semiaromáticas y en unidades alifáticas, y como capa interna, una capa de barrera a base de fluoropolímero particular.

Por lo tanto, la presente invención pretende resolver el problema técnico planteado por una estructura de capas múltiples que comprende:

- una capa (L1), denominada externa, constituida por una composición que comprende principalmente una o varias copoliamidas semicristalinas (H) que tiene una temperatura de fusión de al menos 220 °C et que comprende al menos un 80 % en moles de dos unidades (s) y (a) siguientes:
- la unidad (s) que designa una o varias unidades semiaromáticas (s) formadas

- . por una o varias subunidades derivadas de diácido aromático (sr) y
- . por una o varias subunidades derivadas de diamina alifática (sa), diamina alifática (sa) que comprende de 9 a 13 átomos de carbono,

- la unidad (a) que designa una o varias unidades alifáticas que comprenden de 8 a 13 átomos de carbono por átomo de nitrógeno,

siendo la relación molar (s)/(a) de 1 a 3, y

- una capa (L2) constituida por una composición que comprende principalmente uno o varios copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE), estando dicho copolímero de TFE necesariamente funcionalizado, cuando la capa (L2) está en contacto con la capa (L1) o en contacto con una capa intermedia que comprende principalmente una o varias poliamidas.

La invención también se refiere a un tubo que comprende la estructura tal como se ha definido anteriormente.

Por último, la invención se refiere al uso de dicha estructura, en particular cuando se presenta en la forma de un tubo, para el transporte de fluidos polares y/o apolares, presentes en particular en los vehículos.

5 Otros objetos, aspectos, características de la invención aparecerán con la lectura de la memoria descriptiva siguiente.

En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique explícitamente de otro modo, todos los porcentajes (%) son porcentajes molares.

10 Por otro lado, cualquier intervalo de valores especificado con la expresión "entre a y b" representa el intervalo de valores que varían de superior a a inferior a b (es decir, que excluye los extremos a y b), mientras que cualquier intervalo de valores especificado con la expresión "de a a b" se refiere al intervalo de valores que varían de a hasta b (es decir, que incluye los límites estrictos a y b).

El símbolo "/" se usa para delimitar las capas de una estructura de capas múltiples. El símbolo "/" se usa para delimitar las unidades de un copolímero.

15 Por unidad, en el sentido de la presente invención, se entiende una estructura de cadena de poliamida que resulta de la policondensación de lactama, de aminoácido o de diamina y diácido.

Capa externa (L1)

La estructura de capas múltiples de acuerdo con la presente invención comprende como capa externa, una capa (L1) formada por una composición que comprende principalmente una o varias copoliamidas semicristalinas (H).

20 Por principalmente, en el sentido de la presente invención, se entiende que la o las copoliamidas (H) están presentes en la capa (L1) en un contenido superior a un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición que forma la capa (L1).

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, esta capa (L1) se diseña para que esté en contacto con el aire.

Copoliamida semicristalina (H)

25 Por polímero semicristalino, en el sentido de la presente invención, se entiende un polímero que conserva un estado sólido más allá de su temperatura de transición vítrea (T_g).

La estructura de la copoliamida semicristalina (H) de acuerdo con la presente invención es la que sigue a continuación. Esta comprende al menos un 80 % en moles de dos unidades (s) y (a) siguientes:

- la unidad (s) que designa una o varias unidades semiaromáticas (s) formadas

30 . por una o varias subunidades derivadas de diácido aromático (sr) y
 . por una o varias subunidades derivadas de diamina alifática (sa), diamina alifática (sa) que comprende de 9 a 13 átomos de carbono,

- la unidad (a) que designa una o varias unidades alifáticas que comprenden de 8 a 13 átomos de carbono por átomo de nitrógeno,

35 siendo la relación molar (s)/(a) de 1 a 3.

Además, la copoliamida semicristalina (H) presenta una temperatura de fusión (T_m) de al menos 220 °C.

Unidad semiaromática (S)

40 De forma general, en química orgánica, un compuesto alifático es un compuesto de carbono acíclico o cíclico, saturado o insaturado, con la exclusión de compuestos aromáticos. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, el término alifático se refiere a un compuesto de carbono acíclico, saturado o insaturado, contra exclusión de compuestos cíclicos y de compuestos aromáticos. Por lo tanto, el término alifático no cubre más que los compuestos de carbono lineales o ramificados, saturados o insaturados.

La unidad semiaromática (s) está formada por una o varias subunidades derivadas de diácido aromático (sr) y por una o varias subunidades derivadas de diamina alifática (sa), diamina alifática que comprende de 9 a 13 átomos de carbono.

De forma ventajosa, la subunidad derivada de la diamina alifática (sa) comprende de 10 a 13 átomos de carbono.

- 5 El diácido aromático se puede seleccionar entre el ácido tereftálico representado como T, el ácido isoftálico representado como I, el ácido naftalénico y sus mezclas.

La diamina alifática (representada como Ca, representando Ca el número de átomos de carbono de la diamina) se puede seleccionar entre nonanodiamina (a = 9), 2-metil-1,8-nonanodiamina (a = 9'), decanodiamina (a = 10), undecanodiamina (a = 11), dodecanodiamina (a = 12) y tridecanodiamina (a = 13).

- 10 Como ejemplos de unidades semiaromáticas (s) de acuerdo con la invención, se pueden mencionar las unidades 9.T, 9'.T (donde 9' proviene de la 2-metil-1,8-nonanodiamina), 10.T y sus combinaciones tales como, por ejemplo, 9.T/9'.T. Preferentemente, se usa la unidad 10.T.

- 15 Las unidades semiaromáticas a base de ácido tereftálico (T) son particularmente ventajosas, ya que conducen a poliamidas con un elevado índice de cristalinidad y que proporcionan temperaturas de fusión elevadas. Por lo tanto, preferentemente se elegirán poliamidas semiaromáticas ricas en unidades a base de ácido tereftálico (T), que conducen a un elevado índice de cristalinidad y a una temperatura de fusión elevada. Preferentemente, la subunidad (sr) no se obtiene más que a partir del ácido tereftálico.

Preferentemente, la proporción de unidades semiaromáticas (s) varía de un 40 a un 75 % en moles.

Unidad alifática (a)

- 20 La unidad alifática (a) comprende de 8 a 13 átomos de carbono por átomo de nitrógeno. De forma ventajosa, comprende de 9 a 13 átomos de carbono por átomo de nitrógeno.

En el caso de una unidad de tipo X.Y, el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno es la media molar de la subunidad X y de la subunidad Y.

- 25 En el caso de las copoliamidas, el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno se calcula de acuerdo con el mismo principio. El cálculo se realiza como proporción molar de las diferentes unidades de amidas.

Por lo tanto, la elección de lactamas, aminoácidos, diaminas y diácidos se deberá realizar en función de este intervalo de átomos de carbono por átomo de nitrógeno.

Cuando la unidad alifática (a) se obtiene por la policondensación de una lactama, esta lactama se puede elegir entre caprolactama, enantolactama, pelargolactama, decanolactama, undecanolactama y laurilactama.

- 30 Cuando la unidad (a) se obtiene por la policondensación de un aminoácido, se puede elegir entre ácido 9-aminononanoico, 10-aminodecanoico, ácido 12-aminododecanoico y ácido 11-aminoundecanoico así como sus derivados, en particular el ácido N-heptil-11-aminoundecanoico.

- 35 Cuando la unidad (a) se obtiene por la policondensación de una diamina (representada como Ca, representando Ca el número de átomos de carbono de la diamina) y de un diácido en Cb (representado como Cb, representando Cb el número de átomos de carbono del diácido), la diamina alifática se puede elegir entre butanodiamina (a = 4), pentanodiamina (a = 5), hexanodiamina (a = 6), heptanodiamina (a = 7), octanodiamina (a = 8), nonanodiamina (a = 9), 2-metil-1,8-nonanodiamina (a = 9'), decanodiamina (a = 10), undecanodiamina (a = 11), dodecanodiamina (a = 12), tridecanodiamina (a = 13), tetradecanodiamina (a = 14), hexadecanodiamina (a = 16), octadecanodiamina (a = 18), octadecanodiamina (a = 18), eicosanodiamina (a = 20), docosanodiamina (a = 22) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos.

De forma ventajosa, la diamina Ca se elige entre octanodiamina (a = 8), nonanodiamina (a = 9), 2-metil-1,8-nonanodiamina (a = 9'), decanodiamina (a = 10), undecanodiamina (a = 11), dodecanodiamina (a = 12) y tridecanodiamina (a = 13).

- 45 En cuanto al diácido alifático, se puede elegir entre ácido succínico (b = 4), ácido pentanodioico (b = 5), ácido adipico (b = 6), ácido heptanodioico (b = 7), ácido octanodioico (b = 8), ácido azelaico (b = 9), ácido sebáico (b = 10), ácido undecanodioico (b = 11), ácido dodecanodioico (b = 12) y ácido brasílico (b = 13), ácido tetradecanodioico (b = 14), ácido hexadecanodioico (b = 16), ácido octadecanoico (b = 18), ácido octadecenoico (b = 18), ácido

eicosanodioico (b = 20), ácido docosanodioico (b = 22) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 carbonos.

De forma ventajosa, el diácido Cb se elige entre ácido octanodioico (b = 8), ácido azelaico (b = 9), ácido sebácico (b = 10), ácido undecanodioico (b = 11), ácido dodecanodioico (b = 12) y ácido brasílico (b = 13).

5 Los dímeros de ácidos grasos que se han mencionado anteriormente son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena larga de hidrocarburo (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), tal como se describe en particular en el documento EP 0 471 566.

10 Preferentemente, la diamina se elige entre nonanodiamina (a = 9), 2-metil-1,8-nonanodiamina (a = 9'), decanodiamina (a = 10), undecanodiamina (a = 11), dodecanodiamina (a = 12) y tridecanodiamina (a = 13), y diácido se elige entre ácido azelaico (b = 9), ácido sebácico (b = 10), ácido undecanodioico (b = 11), ácido dodecanodioico (b = 12) y ácido brasílico (b = 13).

Preferentemente, la unidad alifática (a) es lineal.

La unidad alifática (a) se puede elegir entre las unidades 12, 11, 10.10, 10.12, 12.12, 6.14 y 6.12.

Preferentemente, se usan las unidades 12, 10.10, 10.12 y 12.12.

Preferentemente, la proporción de unidades alifáticas (a) varía de un 20 a un 50 % en moles.

15 *Relación (s)/(a)*

De acuerdo con la presente invención, la relación molar (s)/(a) de las unidades semiaromáticas (s) sobre las unidades alifáticas (a) varía de 1 a 3 y, preferentemente, de 1,5 a 2,5.

Temperatura de fusión

20 La copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la invención presenta una temperatura de fusión (Tm) de al menos 220 °C, preferentemente varía de 220 a 320 °C, más particularmente de 220 a 280 °C.

Se ha observado que, por debajo de 220 °C, la cristalinidad y la resistencia a la tracción no son aceptables.

La temperatura de fusión se mide por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) de acuerdo con la norma ISO 11357.

Entalpía de fusión

25 Preferentemente, la entalpía de fusión, medida por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357, de la copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la invención es superior o igual a 10 J/g, preferentemente superior o igual a 25 J/g. Por lo tanto, la copoliámida se somete a un primer calentamiento a 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 340 °C, a continuación a un enfriamiento a 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 20 °C, a continuación a un segundo calentamiento a 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 340 °C, midiéndose la entalpía de fusión durante este segundo calentamiento.

30 La copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la presente invención comprende al menos un 80 % en moles y, preferentemente, al menos un 90 % en mol, de las dos unidades (s) y (a) tal como se han definido anteriormente. Por lo tanto, esta puede comprender otras unidades de estructura diferente de la de las unidades (s) y (a).

Otra unidad

35 Por lo tanto, la copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la presente invención puede comprender de un 0 a un 20 % de una o varias unidades diferentes de las unidades alifáticas (a) y semiaromáticas (s) que se han mencionado anteriormente. Las unidades siguientes son posibles, sin ser de ningún modo limitantes.

40 La copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la presente invención puede comprender una o varias unidades semiaromáticas formadas por una subunidad derivada de diácido aromático y por una subunidad derivada de diamina, teniendo esta diamina un número de átomos de carbono que varían de 4 a 8 o incluso es superior o igual a 14.

Del mismo modo, la copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la presente invención puede comprender una o varias unidades alifáticas cuyo número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno varía de 4 a 7 o incluso es superior o igual a 14.

Del mismo modo, se pueden prever las unidades cicloalifáticas que provienen de la policondensación de diaminas y de diácidos, de las que uno de estos dos compuestos es cicloalifático.

5 Cuando la diamina es cicloalifática, esta se elige entre bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, bis(3,5-dialquil-4-amino-ciclohexil)etano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)propano, bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM o MACM), p-bis(aminociclohexil)metano (PACM) e isopropilidendi(ciclohexilamina) (PACP). Del mismo modo, esta puede incluir las cadenas principales de carbono siguientes: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilpropano, di(metilciclohexil) o di(metilciclohexil) propano. Una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas se proporciona en la publicación "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4ª Edición (1992), páginas 386-405).

10 En este caso, el diácido puede ser alifático, lineal o ramificado, tal como se ha definido anteriormente o incluso cicloalifático o aromático.

Cuando el diácido es cicloalifático, este puede comprender las cadenas principales de carbono siguientes: norbornil metano, ciclohexilmetano, dicitlohexilmetano, dicitlohexilpropano, di(metilciclohexil) o di(metilciclohexil)propano.

15 En este caso, la diamina puede ser alifática, lineal o ramificada, tal como se ha definido anteriormente o incluso cicloalifática o aromática.

Preferentemente, la copoliámida (H) de acuerdo con la invención está constituida por las unidades siguientes:

- de un 40 % a un 75 % en moles de una o varias unidades semiaromáticas (s),
 - de un 20 % a un 50 % en moles de una o varias unidades alifáticas (a), y
 - de un 0 a un 20 % en moles de una o varias unidades diferentes de las unidades (a) y (s) que se han mencionado anteriormente.
- 20

Preferentemente, la copoliámida (H) de acuerdo con la invención no contiene otras unidades más que las unidades alifáticas (a) y las unidades semiaromáticas (s). Además, esta consiste en:

- de un 50 % a un 75 % en moles de una o varias unidades semiaromáticas (s),
- de un 25 % a un 50 % en moles de una o varias unidades alifáticas (a).

25 Preferentemente, la copoliámida semicristalina (H) se elige entre las unidades PA12/9.T, PA6.12/10.T, PA10.10/10.T, PA10.10/10.T/6.T, PA10.10/10.T/10.I y PA10.12/10.T.

Terminación de la cadena de amina

30 Preferentemente, la copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la invención presenta un contenido en los extremos de la cadena de amina superior o igual a 40 µeq/g. este contenido en extremos de cadena amina varía ventajosamente de 42 µeq/g a 100 µeq/g y, preferentemente, de 45 µeq/g a 70 µeq/g.

El contenido en el extremo de la cadena de grupos funcionales amina se mide de forma convencional y conocida por el experto en la materia, por potenciometría.

Del mismo modo, la composición puede estar formada principalmente por una mezcla de varias copoliámidas (H) que se han mencionado anteriormente.

35 Como cualquier material de polímero, la composición de la capa externa (L1) de la estructura de capas múltiples puede comprender además uno o varios polímeros y/o uno o varios aditivos.

Por lo tanto, la composición de la capa externa (L1) puede comprender uno o varios polímeros complementarios. Este o estos polímeros complementarios, por ejemplo, se pueden elegir entre poliamidas alifáticas que comprenden preferentemente más de 9 átomos de carbono por nitrógeno, poliolefinas, funcionalizadas o no, y sus mezclas.

40 En el contexto de los modificadores del impacto, el polímero complementario puede ser una copoliolefina funcionalizada que comprende una o varios grupos funcionales anhídrido o ácido, opcionalmente en mezcla con al menos un polímero que comprende uno o varios grupos funcionales epóxido.

45 De forma ventajosa, la composición que forma la capa externa (L1) comprende al menos un 18 % en peso de uno o varios polímeros complementarios tales como uno o varios modificadores del impacto, en la que al menos uno tiene un grupo funcional anhídrido, siendo el o los modificadores del choque preferentemente de tipo copoliolefina de Tg inferior a -10 °C y con un módulo de flexión ISO178 inferior a 100 MPa.

Preferentemente, la composición que forma la capa externa (L1) comprende al menos un 30 % en peso de varios polímeros complementarios con respecto al peso total de la composición, formando estos polímeros complementarios una fase de elastómero reticulado. Esta fase de elastómero reticulado está formada por al menos un modificador impacto con un grupo funcional anhídrido o ácido, de al menos un polímero o una molécula que posee varios grupos funcionales epóxido y, opcionalmente, al menos un polímero o una molécula que posee varios grupos funcionales ácido, siendo todos estos polímeros preferentemente de tipo copolioléfina de Tg inferior a -10 °C y con un módulo de flexión ISO178 inferior a 100MPa.

Del mismo modo, la composición que forma la capa externa (L1) puede comprender aditivos. Los aditivos posibles son, entre otros, los estabilizantes, los colorantes, los plastificantes, las cargas, las fibras, los agentes tensioactivos, los pigmentos, los abrillantadores, los antioxidantes, las ceras naturales y sus mezclas.

Para los plastificantes, se puede introducir un contenido que varía hasta un 15 % en peso del peso total de la composición.

Capa de barrera (L2)

En la estructura de acuerdo con la invención, la capa de barrera (L2) es una capa interna, incluso la capa más interna, es decir la que está destinada, preferentemente a estar en contacto con los fluidos.

Cuando la estructura comprende más de dos capas, puede ser por lo tanto una capa intermedia o bien constituir la capa más interna. Del mismo modo, es posible considerar la posibilidad de que tenga varias capas de barrera con el fin de garantizar la complementariedad o el rendimiento de la estructura. La capa de barrera comprende principalmente un material de barrera, es decir, un material mucho más impermeable a los fluidos que las poliamidas alifáticas con un alto índice de carbono, usadas convencionalmente en capas externas. En particular, los fluidos usados son carburantes, alcoholes, líquidos de refrigeración, fluidos refrigerantes o incluso soluciones de urea. Los materiales se pueden clasificar en función de su permeabilidad al carburante con octanaje de tipo CE10 (isooctano al 45 %+ tolueno al 45 % + etanol al 10 %) a 60 °C. Por ejemplo, se puede considerar que un material es apto para formar una capa de barrera, si es al menos 5 veces menos permeable que la PA-12.

La capa de barrera (L2) presente en la estructura de acuerdo con la invención está formada por una composición que comprende principalmente uno o varios copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE), estando el copolímero de TFE necesariamente funcionalizado cuando la capa (L2) está en contacto con la capa (L1) o en contacto con una capa intermedia que comprende principalmente una o varias poliamidas. Por principalmente, en el sentido de la presente invención, se entiende que la o las poliamidas están presentes en la capa intermedia con un contenido superior a un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición que forma esta capa intermedia.

De forma ventajosa, el copolímero de TFE es un copolímero en el que la proporción molar de la unidad de TFE está formando principalmente, con respecto a la de la otra o las otras unidades, dicho copolímero. Esas otras unidades se pueden obtener de etileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno o un perfluoroalquilviniléter, tal como perfluoropropilviniléter.

El copolímero de TFE se elige de forma ventajosa entre el copolímero de etileno y de tetrafluoroetileno (ETFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y de clorotrifluoroetileno (CTFE) y sus mezclas. Cuando está funcionalizado, este copolímero de TFE comprende uno o varios grupos funcionales anhídrido, epoxi, ácido o incluso halogenuro de ácido.

Cuando la capa (L2) está en contacto con la capa (L1) o en contacto con una capa intermedia que comprende principalmente una o varias poliamidas el copolímero de tetrafluoroetileno está necesariamente funcionalizado. Como se ha indicado anteriormente, puede estar funcionalizado con grupos funcionales anhídrido, epoxi, ácido o incluso halogenuro de ácido. Los grupos funcionales que porta el copolímero de TFE van a reaccionar con la (co)poliamida de la capa adyacente, es decir con la (co)poliamida en contacto directo con el copolímero de TFE de la capa (L2), y en particular con los grupos funcionales amina de la (co)poliamida, asegurando de este modo la adherencia de estas dos capas, la una con la otra.

Dichos copolímeros de TFE están disponibles en particular con el nombre comercial Neoflon® EP7000 de la compañía Daikin o bien Fluon® AH2000 de la compañía Asahi.

Del mismo modo, la composición puede estar formada por una mezcla de varios copolímeros de TFE.

Menos expuesta directamente al calor del entorno del motor que la capa externa (L1), la capa de barrera (L2) puede presentar una temperatura de fusión inferior a 220 °C, ya que la o las capas superiores sirven de escudo térmico a la o las capas subyacentes. Sin embargo, la composición de la capa de barrera se elegirá de forma ventajosa con una temperatura de fusión Tm superior a 220 °C, e incluso más ventajosamente se elegirá con una Tm que varía de 220

°C a 280 °C.

Al igual que cualquier material de polímero, la composición de la capa de barrera (L2) de la estructura puede comprender además uno u otros polímeros diversos y/o uno o varios aditivos. Sin embargo, esta está formada principalmente por el o los copolímeros de barrera de TFE que se han mencionado anteriormente.

- 5 Los polímeros complementarios que se pueden considerar se eligen en particular entre los polímeros complementarios que ya se han mencionado anteriormente como susceptibles de formar parte de la composición de la capa externa (L1).

Los aditivos posibles son, entre otros, los estabilizantes, los colorantes, los plastificantes, las cargas, las nanocargas y en particular las que tienen un carácter que refuerza la barrera tales como las nanoarcillas.

- 10 De forma ventajosa, la capa (L2) comprende cargas conductoras, tales como el negro de carbono para hacerla antiestática.

Estructura de capas múltiples

- 15 La capa externa (L1) de la copoliámida semicristalina (H) de acuerdo con la invención y la capa de barreras (L2) se pueden combinar básicamente, por ejemplo, en un tubo de dos capas de la siguiente naturaleza, con el exterior hacia el interior:

capa (L1) de copoliámida (H) // capa (L2) de barrera funcionalizada

Del mismo modo, la estructura puede comprender varias capas de naturaleza diferente y complementaria.

- 20 Por lo tanto, de acuerdo con un segundo modo de realización, la estructura puede ser una estructura de tres capas que comprende una capa intermedia (L3) colocada entre las capas (L1) y (L2). Una estructura de capas múltiples de este tipo puede comprender, desde el exterior hacia el interior, las capas siguientes:

capa (L1) // capa (L3) // capa (L2) de barrera funcionalizada

Por ejemplo, la capa intermedia (L3) puede comprender una o varias poliamidas alifáticas con un alto índice de carbono (es decir, una o varias (co)poliamidas alifáticas que comprenden de 9 a 36 átomos de carbono por átomo de nitrógeno (por ejemplo en PA11).

- 25 Del mismo modo, la capa intermedia (L3) puede ser una capa que presenta del mismo modo propiedades de barrera, por ejemplo una capa que comprende una o varias polilftalamidas.

- 30 De acuerdo con un tercer modo de realización, cuando la capa (L2) está formada principalmente por uno o varios polímeros de TFE tal como se han definido anteriormente y funcionalizados, la estructura puede comprender una capa complementaria que se coloca en contacto con dicha capa (L2) y que forma la capa más interna de la estructura, esta capa complementaria puede ser una capa de barrera.

La estructura de capas múltiples puede comprender desde el exterior hacia el interior las capas siguientes:

capa (L1) de copoliámida (H) // capa (L2) de barrera funcionalizada // capa de barrera, opcionalmente conductora

- 35 En particular, esta capa complementaria puede ser una capa de barrera y puede comprender uno o varios fluoropolímeros tales como los que se han definido anteriormente y no funcionalizados y, opcionalmente cargas conductoras.

Por lo tanto, la estructura de capas múltiples puede comprender desde el exterior hacia el interior las capas siguientes:

capa (L1) de copoliámida (H) // capa (L2) de barrera funcionalizada // capa de barrera no funcionalizada (L2), opcionalmente conductora

- 40 De acuerdo con un cuarto modo de realización, se pueden realizar estructuras de capas múltiples simétricas tal como, por ejemplo, una estructura de tres capas, que tiene desde el exterior hacia el interior:

capa (L1) de copoliámida (H) // capa (L2) de barrera funcionalizada // capa (L1) de copoliámida (H)

De acuerdo con un quinto modo de realización, se pueden realizar capas con nuevas funciones tales como, por ejemplo, las que tienen desde el exterior hacia el interior:

capa (L1) de copoliámida (H) // capa (L2) de barrera funcionalizada // capa de PA alifática conductora.

5 La PA alifática constituye la capa interna, en la que la temperatura es menos elevada que en el exterior, frente al entorno del motor.

En todas las estructuras de capas múltiples que se han descrito anteriormente, se pueden añadir de forma ventajosa cargas conductoras en la composición de la capa más interna con el fin de disipar cargas electrostáticas eventuales, en particular cuando esta capa, la más interna, está formada por el copolímero de TFE.

10 Un aspecto importante para la realización de dichas estructuras de capas múltiples es la adherencia de las capas entre sí.

Una forma de obtener una buena adherencia es usar un polímero funcionalizado con un grupo funcional reactivo con respecto a uno de los extremos de las cadenas de la copoliámida (H) de la capa resistente (L1).

15 Por ejemplo, este es el caso del 'ETFE Fluon AH2000 de la compañía Asahi que es un polímero de barrera que posee un grupo funcional anhídrido. El anhídrido reacciona con los extremos de la cadena de amina de la copoliámida (H). Por lo tanto, será conveniente elegir una poliamida, en particular una copoliámida (H), lo suficientemente rica en extremos de cadena de amina NH₂ para que tenga una buena adherencia, por lo general con un contenido en extremos de cadena de amina superior a 40 µeq/g, tal como se ha indicado anteriormente.

20 Otra forma de obtener una buena adherencia entre la capa de copoliámida (H) que constituye la capa resistente (L1) y la capa de polímero de barrera (L2) es colocar, entre ellas, una capa intermedia de unión. El elemento de unión puede ser una mezcla de composiciones de estas dos capas, acompañado de forma ventajosa a campaña 2 x 1 cantidad determinada de agente compatibilizante que (dirigirse, por ejemplo, a los documentos EP 1 162 061 y EP 2 098 580).

Preparación de las composiciones

25 Las copoliámidas (H) de acuerdo con la invención se sintetizan mediante las técnicas habituales de polimerización, en particular por policondensación.

Las composiciones que comprenden las copoliámidas (H) se preparan mediante las técnicas habituales de formación de compuestos, en particular en extrusora de doble tornillo en estado fundido.

Las estructuras de capas múltiples por lo general se preparan por co-extrusión de cada capa en estado fundido. El tubo de capas múltiples es particularmente representativo de una estructura de capas múltiples.

30 De una manera general, la realización de un tubo de capas múltiples necesita el uso de varias extrusoras de temperatura controlada, seleccionadas ajustadas para que sean compatibles con la estructura a producir. Estas extrusoras convergen sobre un conjunto de distribución y de ensamblaje de los flujos que se denomina cabeza de coextrusión, de temperatura controlada. El papel de la cabeza de coextrusión es apilar los polímeros fundidos que provienen de cada una de las extrusoras mediante la optimización de su conducción para que el perfil de velocidad sea lo más homogéneo posible a la salida de la herramienta. La homogeneidad de los perfiles de velocidad es necesaria para la regularidad de los perfiles de los espesores de cada una de las capas. Este conjunto de capas se produce en estado fundido. Una vez ensambladas, las capas circulan siempre en el estado fundido a través de un conjunto de herramientas (punzón/troquel) antes de su estiramiento en caliente al aire libre, a continuación se calibran con la ayuda de un molde. La calibración es simultánea al enfriamiento, ya que en molde se sumerge en un tanque que tiene agua (5 < T⁰ < 80 °C) o vaciado con agua con la ayuda de boquillas. La calibración se hace no más a menudo al vacío (2 - 50 kPa), con el fin de asegurar la forma redondeada del tubo y controlar mejor sus características dimensionales. El enfriamiento del tubo pasa a través de una serie de tanques de agua. El tubo es arrastrado por un conjunto mecánico de tracción que impone la velocidad de tracción en la línea (por lo general de 10 a 80 m/min). Los sistemas periféricos se pueden combinar para responder a las necesidades específicas (control de los espesores en línea o de diámetro, llamas, etc.). El experto en la materia sabe ajustar los parámetros de las extrusoras y del conjunto de la línea para asociar la calidad del tubo (diámetro, distribución de espesores, propiedades mecánicas u ópticas, etc.) y requisitos de productividad (estabilidad de los parámetros de extrusión en el tiempo, caudales pretendidos, etc.).

50 El tubo de capas múltiples atemperar, según las necesidades de la aplicación, lo que exige más o menos flexibilidad o impone más o menos restricciones geométricas. El atemperado se realiza con la ayuda de una herramienta de punzón/troquel montado corriente debajo de la cabeza de coextrusión, a continuación mediante el uso de un banco

de atemperado que permite dar forma al tubo caliente en el interior de moldes específicos.

De dichas estructuras de capas múltiples, que tienen en particular forma de tubos de capas múltiples, se pueden realizar del mismo modo en varias etapas, es decir, que una capa externa se puede añadir en el transcurso de una segunda etapa de recuperación, por revestimiento, a través del uso de una cruceta complementaria.

- 5 Sin apartarse del alcance de la invención mediante la adición de una estructura de capas múltiples tal como se ha descrito anteriormente, en una segunda etapa de recuperación, se coloca una capa complementaria por encima de la capa externa (L1), por ejemplo una capa de elastómero con el fin de ofrecer una protección complementaria, por ejemplo a las fricciones o para minimizar los posibles problemas de ruidos.

- 10 Además, sin apartarse del alcance de la invención mediante la adición de una trenza en el interior de la estructura de capas múltiples, por ejemplo con el fin de aumentar la resistencia a la rotura bajo presión.

Además, la invención se refiere a un tubo que comprende una estructura tal como se ha definido anteriormente.

Por último, la invención se refiere a un uso de la estructura de acuerdo con la invención, en particular en forma de tubo, para el transporte para la transferencia de fluidos polares y/o apolares, presentes en particular en los vehículos.

- 15 El fluido se puede elegir entre un aceite, un lubricante, un líquido a base de una solución que contienen urea, amoníaco, solución acuosa de amoníaco, combustible y sus compuestos, un carburante, en particular un carburante con octanaje y en particular un biocombustible, un fluido hidráulico, un fluido refrigerante o para refrigeración (tal como CO₂ o un fluido de fluorocarbono tal como 1,1,1,2-tetrafluoroetano o incluso 2,3,3,3-tetrafluoropropeno), un líquido de refrigeración, en particular un líquido de refrigeración a base de glicol, pero del mismo modo aire,
20 emanaciones de gas de motor, tales como los gases del cárter o gases de combustión.

- La estructura de capas múltiples de acuerdo con la invención se puede usar de forma ventajosa para la producción de todos o parte de los elementos de equipos industriales para almacenamiento, transporte o transferencia de fluidos tales como los que se han indicado anteriormente. Dichos fluidos pueden ser calientes o fríos. Dichos equipos se pueden destinar a un uso en el campo de la industria general (por ejemplo, para líneas de neumáticos, hidráulicos, de limpieza a vapor) al igual que en el campo de la explotación de yacimientos petrolíferos y de gas bajo el mar (dominio de Alta Mar).
25

Más particularmente, y en particular en el campo del transporte (automóvil, camiones, etc.), la estructura de capas múltiples de acuerdo con la invención, por ejemplo cuando se presenta en forma de tubos, se puede usar en particular:

- 30 - en un dispositivo de circulación de gas, a presión o vacío, tal como un dispositivo de entrada de aire o de ventilación de gases del motor o un dispositivo de asistencia en el frenado,
- en un dispositivo de circulación de aceite o de lubricante, tal como un dispositivo de refrigeración de aceite, un dispositivo hidráulico o un dispositivo de frenado,
35 - en un dispositivo de circulación de líquido, acuoso o no, tal como un dispositivo de refrigeración de motor o un dispositivo de reducción catalítica selectiva,
- en un dispositivo de circulación de fluido refrigerante o frigorífico, tal como un circuito de climatización,
- en un dispositivo de almacenamiento, de transporte o transferencia (o circulación) de fluidos, en particular carburantes.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar en modo alguno un carácter limitante.

40 1/ Compuestos

Copoliamidas (H) de acuerdo con la invención

Estas copoliamidas se preparan mediante las técnicas habituales de policondensación. En la patente de Estados Unidos Nº 6 989 198 se encontrará un ejemplo, en las páginas 18 y 19. El símbolo T se refiere al ácido tereftálico, I se refiere al ácido isoftálico.

- 45 La copoliamida (A) es una PA10.10/10.T que comprende un 41 % en moles de unidades 10.10 y que tiene una viscosidad inherente de 1.21, un contenido de grupos terminales NH₂ de 55 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 260 °C y una entalpía de fusión de 29 J/g.

La copoliámida (Ab) es una PA10.10/10.T que comprende un 33 % en moles de unidades 10.10 y que tiene una viscosidad inherente de 1.19, un contenido de grupos terminales NH₂ de 58 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 279 °C y una entalpía de fusión de 38 J/g.

5 La copoliámida (Ac) es una PA10.10/10.T que comprende un 23 % en moles de unidades 10.10 y que tiene una viscosidad inherente de 1.12, un contenido de grupos terminales NH₂ de 59 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 298 °C y una entalpía de fusión de 38 J/g.

La copoliámida (D) es una PA12/9.T que comprende un 41 % en moles de unidades 12 y que tiene una viscosidad inherente de 1.28, un contenido de grupos terminales NH₂ de 49 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 266 °C y una entalpía de fusión de 30 J/g.

10 La copoliámida (E) es una PA10.10/10.T/6.T que comprende un 25 % en moles de unidades 10.10, un 55 % en moles de unidades 10.T y que tiene una viscosidad inherente de 1.09, un contenido de grupos terminales NH₂ de 62 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 283 °C y una entalpía de fusión de 33 J/g.

15 La copoliámida (F) es una PA10.10/10.T/10.I que comprende un 25 % en moles de unidades 10.10, un 55 % en moles de unidades 10.T y que tiene una viscosidad inherente de 1.12, un contenido de grupos terminales NH₂ de 59 µeq/g, una temperatura de fusión T_m de 274 °C y una entalpía de fusión de 29 J/g.

Otros compuestos

La copoliámida (M) es una PA9.T/9'.T que comprende un 50 % en moles de unidades 9'.T y que tiene una viscosidad inherente de 1.15, una temperatura de fusión T_m de 264°C y una entalpía de fusión de 30 J/g.

20 La copoliámida (P) es una PA6.T/6.I/6.6 que comprende un 50 % en moles de unidades 6.T, un 40 % en moles de unidades 6.I y un 10 % en moles de unidades 6.6, que tiene una viscosidad inherente de 1.08, una temperatura de fusión T_m de 267 °C y una entalpía de fusión de 30 J/g.

La copoliámida (Q) es una PA6.T/6.I/6.6 que comprende un 55 % en moles de unidades 6.T, un 20 % en moles de unidades 6.I y un 25 % en moles de unidades 6.6, que tiene una viscosidad inherente de 1.01, una temperatura de fusión T_m de 301 °C y una entalpía de fusión de 24 J/g.

25 El modificador del impacto (L) se refiere a un copolímero de etileno, acrilato de butilo y anhídrido maleico PE/BA/MAH que tiene un contenido en peso de BA de un 30 %, de MAH de un 1,5 % y un MFI de 1 a 235 °C bajo 5 kg.

30 El modificador del impacto (X) se refiere a un copolímero de etileno, acrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo PE/MA/GMA que tiene un contenido en peso de MA de un 30 %, en GMA de un 5 % y un MFI de 3 a 235 °C bajo 5 kg.

El modificador del impacto (EPRm) se refiere a un elastómero de etileno-propileno funcionalizado con un grupo reactivo anhídrido (a un 0,5-1 % en masa) que tiene un MFI de 9 a 230 °C, bajo 10 kg, de tipo Exxelor VA1801, de la compañía Exxon.

35 El modificador del impacto (mPE) se refiere a un copolímero de etileno y de octeno funcionalizado con un grupo reactivo anhídrido (a un 0,5-1 % en masa) que tienen un MFI de 1,4 a 190 °C, bajo 2,16 kg, de tipo Fusabond MN493D, de la compañía Dupont.

(StabCu) se refiere a una mezcla de estabilizantes minerales a base de yoduro de cobre y de potasio del tipo Yoduro P201 de la compañía Ciba.

40 (Stab1) se refiere a una mezcla de estabilizantes orgánicos formada por un 80 % de fenol Lowinox 44B25 de la compañía Great Lakes y de un 20 % de fosfito Irgafos 168 de la compañía Ciba.

(BBSA) se refiere al plastificante butil-bencil-sulfonamida.

La poliamida (PA10.10) se refiere a una homopoliamidas PA10.10 con una viscosidad inherente de 1,65.

La poliamida (PA12a) se refiere a una poliamida PA12 con una viscosidad inherente de 1,3 y que tiene un contenido de grupos terminales NH₂ de 70 µeq/g.

45

La poliamida (PA12b) se refiere a una poliamida PA12 con una viscosidad inherente de 1,6 y que tiene un contenido de grupos terminales NH₂ de 45 µeq/g.

La poliamida (PA6) se refiere a una poliamida PA6 con una viscosidad inherente de 1,55 y que tienen un contenido de grupos terminales NH₂ de 53 µeq/g.

- 5 La viscosidad inherente (en algunas ocasiones abreviada como visco inh) se mide con la ayuda de un viscosímetro UBBELHODE a 25 °C en metacresol para 0,5 g de polímero en 100 ml de metacresol. Este principio se describe en la Encyclopedia of Industrial Chemistry de ULLMANN - Vol. A 20, p. 527 - 528 (1995 – 5ª edición).

El contenido de grupos terminales NH₂ se mide mediante potenciometría.

2/ Composiciones

- 10 Las composiciones de copoliamidas se preparan por formación de compuestos sobre una extrusora de doble tornillo en estado fundido. Los inventores usan un doble tornillo Werner 40, con la velocidad del tornillo de 300 vueltas/minuto, un caudal de 70 kg/h, una temperatura de 300 °C para las composiciones cuyos ingredientes tienen un punto de fusión inferior a 285 °C o una temperatura de 320 °C para aquellas cuyos ingredientes tienen un punto de fusión que varía de 285 °C a 310 °C.
- 15 (A1) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (A).
- (A2) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 5 % de plastificante (BBSA), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (A).
- 20 (A3) se refiere a una composición que comprende un 12 % de modificador del impacto (L), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (A).
- (A4) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (EPRm), un 0,5 % de (StabCu) siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (A).
- 25 (A5) se refiere a una composición que comprende un 30 % de modificador del impacto (mPE), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (A).
- (Ab1) se refiere a una composición idéntica a la de la composición (A1) excepto en que la copoliamida es la copoliamida (Ab).
- (Ac1 se refiere a una composición idéntica a la de la composición (A1) excepto en que la copoliamida es la copoliamida (Ac).
- 30 (Ac10) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 15 % de (PA10.10), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (Ac).
- (D1) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (D).
- 35 (E1) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (E).
- (F1) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (F).
- 40 (M1) se refiere a una composición que comprende un 15 % de modificador del impacto (EPRm), un 1 % de (Stab1) siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (M).
- (P1) se refiere a una composición que comprende un 15 % de modificador del impacto (EPRm), un 1 % de (Stab1), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (P).
- (Q1) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la copoliamida (Q).

(PA12h) se refiere a una composición que comprende un 20 % de modificador del impacto (L), un 10 % de modificador del impacto (X), un 0,5 % de (StabCu), siendo el complemento hasta un 100 % la (PA12a).

(PA12hip) se refiere a una composición que comprende un 6% de modificador del impacto (EPRm), 6% de (BBSA), 1% de (Stab1), siendo el complemento hasta un 100 % le (PA12b).

- 5 (PA6hip) se refiere a una composición que comprende un 6% de modificador del impacto (EPRm), 12% de (BBSA), 1% de (Stab1), siendo el complemento hasta un 100 % le (PA6).

Composiciones de las capas de barrera (L2) de acuerdo con la invención

Las composiciones siguientes son productos comerciales.

- 10 (ETFE-1) es un ETFE (que se refiere a un copolímero de etileno (E) y de tetrafluoroetileno (TFE)) funcionalizado, con el nombre Neoflon EP7000 y producido por la compañía Daikin. Está funcionalizado con grupos reactivos que reaccionarán con los extremos de la cadena de las poliamidas. Uno de dichos productos se describe en el documento US 6 740 375.

- 15 (ETFE-2) es un ETFE con un grupo funcional anhídrido con el nombre Fluon[®] AH2000 y producido por la compañía Asahi. Está funcionalizado con grupos reactivos de anhídrido que reaccionarán con los extremos de la cadena de las poliamidas. Uno de dichos productos se describe en el documento US 6 740 375.

- 20 (Fluoré-3) es un copolímero de TFE funcionalizado con el nombre Neoflon[®] CPT LP-1030 y producido por la compañía Daikin. Está funcionalizado con grupos reactivos de anhídrido que reaccionarán con los extremos de la cadena de las poliamidas. Este copolímero de TFE está formado principalmente por TFE y del mismo modo por CTFE (clorotrifluoroetileno) y por PPVE (perfluoropropilviniléter). Dichos productos se describen en el documento EP 2 264 086.

(ETFE-cond) es una composición de negro de ETFE cargado con carbono con el nombre Neoflon ET610AS y producido por la compañía Daikin. El negro de carbono transmitía esta composición propiedades antiestáticas.

Composiciones de capas de barrera comparativas

- 25 (PVDF-1) es un PVDF (polifluoruro de vinilideno) funcionalizado con un 0,5 % de anhídrido maleico y de MFI de 2 a 230 °C bajo 5 kg.

3/ Estructuras de capas múltiples

- 30 Las estructuras de capas múltiples preparadas son tubos de capas múltiples de 8 mm de diámetro y de 1 mm de espesor realizadas por coextrusión. Esto requiere el uso de varias extrusoras de temperatura controlada, seleccionadas y ajustadas para que sean compatibles con la estructura a producir. En particular, se trata de ajustar la temperatura de una extrusora de forma que se encuentre suficientemente por encima de la temperatura de fusión del polímero de la composición. Se hará referencia a lo que se ha descrito anteriormente con respecto a lo que se refiere a la coextrusión.

Los inventores realizan las estructuras que figuran en la tabla 1 (véase la figura 1).

4/ Evaluación de las estructuras de capas múltiples

- 35 A continuación, estas estructuras se evalúan de acuerdo con diferentes criterios que se describen a continuación.

Resistencia termomecánica a 200 °C (en resumen: Resistencia a 200 °C)

Este ensayo nos permite estimar de funcionamiento.

El tubo se coloca 30 minutos en una estufa a 200 °C. A continuación se observa su estado:

- 40 * "Aprobado" se refiere a que el tubo mantiene su integridad física, que no se distorsiona significativamente y que no se funde.

* "Fundido" se refiere a que el tubo se deforma significativamente y que, al menos en parte, se funde parcialmente.

Flexibilidad

El módulo de flexión se mide de acuerdo con la norma ISO178, después de un acondicionamiento de 15 días a 23 °C y con una humedad relativa de un 50 %.

Los criterios de evaluación son los siguientes:

- 5
- B = bien si < 900 MPa
 - AB = aceptable entre 900 y 1500 MPa
 - Mv = malo si > 1500 MPa.

Alargamiento en la rotura (en resumen: Alargamiento)

10 Se refiere a la elongación en la rotura de acuerdo con la norma ISO527, después de un acondicionamiento de 15 días a 23 °C y con una humedad relativa de un 50 %.

Los criterios de evaluación son los siguientes.

- bien si > 100 %
- malo si < 50 %

Resistencia al cloruro de cinc (en resumen: ZnCl₂)

15 Esta resistencia se somete a ensayo sobre las partes expuestas a las agresiones de sales de la conducción, es decir, al nivel de la cara externa del tubo y al lado del empalme que corresponde a la ubicación donde se corta el tubo.

20 La medida de la resistencia al cloruro de cinc se realiza de acuerdo con la norma SAE J2260. Los tubos, doblados de antemano con un radio de curvatura de 40 mm, se sumergen en una solución de ZnCl₂ al 50 %. Se observa el tiempo necesario para la aparición de grietas o de la primera rotura.

Los criterios de evaluación son los siguientes.

- "Aprobado" = satisfactorio, corresponde con un tiempo >= 800 h
- "Fracaso" = malo, corresponde con un tiempo <= 100 h

Impacto al frío de tipo VW a -40 °C (en resumen: Impacto a -40 °C)

25 Se refiere a un ensayo de impacto de acuerdo con el protocolo VW (compañía Volkswagen) de acuerdo con la norma TL 52435. El tubo se golpea de acuerdo con este protocolo de ensayo a -40 °C. Se registra el porcentaje de rotura.

Los criterios de evaluación son los siguientes.

- 30
- TB = muy bien, si un 0 % de rotura
 - B = bien, si < 25 % de rotura
 - AB = bastante bien, si entre un 25 y un 50 % de rotura
 - Mv = malo, si > 50 % de rotura

Adherencia

35 Se refiere a la medida de la fuerza de adherencia entre las capas, ésta se expresa en N/cm. Se traduce en la medida de la fuerza de pelado, expresada en N/cm, y se mide sobre el tubo de un diámetro de 8 mm y con espesor de 1 mm que experimenta un acondicionamiento de 15 días con una humedad relativa de un 50 % a 23 °C.

40 En el caso de un tubo de 3 capas o más, el valor proporcionado se refiere a la superficie de contacto más débil, es decir, la que presenta la peor adherencia, en el lugar en el que existe mayor riesgo de desprendimiento. El pelado se realiza en la superficie de contacto para hacer experimentar ha una de las partes una tensión bajo un ángulo de 90° y a una velocidad de 50 mm/min de acuerdo con el procedimiento siguiente.

Mediante corte, se retira una banda de tubo de 9 mm de largo. Por lo tanto, esta banda se presenta en forma de teja y que siempre posee todas las capas del tubo original. Se inicia la separación de las dos capas de la superficie de contacto que se desean evaluar con la ayuda de una espátula. Se coloca cada una de las capas separadas de este

modo en las mordazas de una máquina de tracción. Se realiza el pelado ejerciendo una tracción sobre estas 2 capas a ambos lados a 180° y a una velocidad de 50 mm/min. La banda, y por lo tanto la superficie de contacto, se mantiene con respecto a sí misma a 90 grados con respecto a la dirección de tracción.

Los criterios de evaluación a tener en cuenta son:

- 5 - B = bien, si > a 40 N/cm
- Acc = bastante bien (aceptable), entre 40 y 20 N/cm
- Mv = de mediocre a malo, si < 20 N/cm

Resistencia al envejecimiento térmico (en resumen: Envejecimiento)

- 10 Se refiere a la resistencia del tubo de capas múltiples al envejecimiento oxidativo en aire caliente. El tubo se hace envejecer al aire a 150 °C. Se realizan extracciones regulares en el transcurso del tiempo. Los tubos extraídos de este modo se golpean a continuación con un impacto de acuerdo con la norma DIN 73378, realizándose este impacto a -40 °C, se indica la vida media (en horas) que corresponde con el momento tras el cual se rompe un 50 % de los tubos sometidos a ensayo.

Resistencia al envejecimiento de líquido de refrigeración (en resumen: LLC envejecido)

- 15 Se refiere a la resistencia del tubo de capas múltiples cuando se rellena con líquido de refrigeración en el interior, y se expone al aire del exterior. El aire y el líquido de refrigeración se encuentran a 130 °C. El líquido de refrigeración es una mezcla de agua / glicol al 50 / 50 en masa. El tubo se hace envejecer en estas condiciones durante 1500 h. A continuación, los tubos se golpean con un impacto de acuerdo con la norma DIN 73378, realizándose este impacto a -40 °C, y se indica el porcentaje de tubo roto.

- 20 *Permeabilidad al líquido de refrigeración (en resumen: Barrera)*

Se estima la calidad de la barrera al líquido de refrigeración midiendo la permeabilidad en el transcurso del ensayo de envejecimiento precedente. La permeabilidad es la pérdida de líquido, y se expresa en g/m²/24 h/mm.

Resistencia al envejecimiento de solución que contiene urea (en resumen: Envejecimiento de urea)

- 25 Los tubos se sumergen en una solución que contiene urea a un 32,5 % y se someten a varios ciclos. Un ciclo dura 24 horas y consiste en 23 horas y media a 70 °C y media hora a 170 °C. La elongación en la rotura es el criterio de evaluación. La vida media se alcanza cuando la elongación ha alcanzado un 50 % del valor inicial. La vida media se expresa en horas.

5/ Resultados

- 30 Los resultados de los ensayos figuran en la tabla 2 (véase la figura 2) y en las tablas 3 y 4 que siguen a continuación.

La tabla 3 que sigue a continuación contiene los resultados de los ensayos que evalúan el envejecimiento de las estructuras.

Tabla 3

Estructuras		Envejecimiento (horas)	Envejecimiento de urea (horas)
De acuerdo con la invención	1	2900	> 1000
Comparativas	21	50	< 480
	22	100	< 480
	23	330	< 480

- 35 La tabla 4 que sigue a continuación contiene los resultados de los ensayos que comparan una estructura comparativa monocapa y dos estructuras de acuerdo con la invención.

Tabla 4

Estructuras		Envejecimiento LLC (%)	Barrera (g/m ² /24 h/mm)
De acuerdo con la invención	1	30	130
Comparativa	3	0	50
	26	90	310

5/ Conclusiones

5 Los resultados muestran que las estructuras de acuerdo con la invención permiten obtener propiedades mejoradas, en términos de resistencia termomecánica, resistencia al ZnCl₂, flexibilidad, resistencia al impacto, envejecimiento de propiedades de barrera.

REIVINDICACIONES

1. Estructura de capas múltiples que comprende:

- 5
- una capa (L1), denominada externa, constituida por una composición que comprende principalmente una o varias copoliamidas semicristalinas (H) que tienen una temperatura de fusión de al menos 220 °C y que comprende al menos un 80 % en moles de dos unidades (s) y (a) siguientes:
 - la unidad (s) que designa una o varias unidades semiaromáticas (s) formadas

por una o varias subunidades derivadas de diácido aromático (sr) y

por una o varias subunidades derivadas de diamina alifática (sa), diamina alifática (sa) que comprende de 9 a 13 átomos de carbono,

- 10
- la unidad (a) que designa una o varias unidades alifáticas que comprenden de 8 a 13 átomos de carbono por átomo de nitrógeno,

siendo la relación molar (s)/(a) de 1 a 3, y

- 15
- una capa (L2) constituida por una composición que comprende principalmente uno o varios copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE), estando dicho copolímero de TFE necesariamente funcionalizado cuando la capa (L2) está en contacto con la capa (L1) o en contacto con una capa intermedia que comprende principalmente una o varias poliamidas.

20

2. Estructura de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el o los copolímeros de tetrafluoroetileno se eligen entre copolímero de etileno y de tetrafluoroetileno (ETFE), el copolímero de tetrafluoroetileno y de clorotrifluoroetileno (CTFE) y sus mezclas, por lo general funcionalizados con grupos funcionales anhídrido, epoxi, ácido o incluso halogenuro de ácido.

3. Estructura de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** la entalpía de fusión de la copoliamida semicristalina (H), medida por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357, es superior o igual a 10 J/g, preferentemente superior o igual a 25 J/g.

25

4. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la temperatura de fusión de la copoliamida semicristalina (H) varía de 220 °C a 280 °C.

5. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la copoliamida (H) está formada constituida por:

- 30
- de un 40 % a un 7,5 % en moles de una o varias unidades semiaromáticas (s),
 - de un 20 % a un 50 % en moles de una o varias unidades alifáticas (a), y
 - de un 0 a un 20 % en moles de una o varias unidades diferentes de las unidades (a) y (s) mencionadas anteriormente.

6. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** la copoliamida (H) está constituida por:

- 35
- de un 50 % a un 75 % en moles de una o varias unidades semiaromáticas (s), y
 - de un 25 % a un 50 % en moles de una o varias unidades alifáticas (a).

7. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la subunidad (sr) no se obtiene más que del ácido tereftálico.

8. Estructura de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** la copoliamida (H) se elige entre las PA12/9.T, PA6.12/10.T, PA10.10/10.T, PA10.10/10.T/6.T, PA10.10/10.T/10.I y PA10.12/10.T.

40

9. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** la composición que forma la capa externa (L1) comprende uno o varios polímeros complementarios elegidos entre poliamidas alifáticas, poliolefinas, funcionalizadas o no, y sus mezclas.

45

10. Estructura de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** la poliolefina es una copoliolefina funcionalizada que comprende uno o varios grupos funcionales anhídrido o ácido, por lo general en mezcla con al menos un polímero que comprende uno o varios grupos funcionales epóxido.

11. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** la composición que forma la capa externa (L1) comprende hasta un 15 % en peso de un plastificantes con respecto al peso total de la composición.
- 5 12. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** se encuentra en forma de una estructura de dos capas.
13. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** se encuentra en forma de una estructura de tres capas, la capa intermedia (L3), colocada entre las capas (L1) y (L2), pudiendo comprender la capa intermedia (L3) una o varias (co)poliamidas alifáticas que comprenden entre 9 y 36 átomos de carbono por átomo de nitrógeno o una o varias poliftalamidas.
- 10 14. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada por que** la composición de la capa (L2) comprende cargas conductoras.
- 15 15. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada por que**, cuando la capa (L2) está constituida principalmente por uno o varios copolímeros fluorados tales como los que se definen en la reivindicación 1 y funcionalizados, ésta comprende una capa complementaria que se sitúa en contacto con dicha capa (L2) y formando la capa más interna de la estructura, pudiendo comprender esta capa complementaria uno o varios copolímeros fluorados tales como los que se definen en la reivindicación 1 y no funcionalizados y, por lo general, cargas conductoras.
16. Tubo que comprende una estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 20 17. Uso de una estructura tal como las que se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 o un tubo de acuerdo con la reivindicación 16, para el transporte de fluidos polares y/o apolares, en particular presentes en los vehículos.
- 25 18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** el fluido se elige entre un aceite, un líquido a base de solución que contiene urea, un carburante, en particular un carburante con octanaje y en particular un biocombustible, un fluido refrigerante, emanaciones de gas de motor y un líquido de refrigeración, en particular un líquido de refrigeración a base de glicol.

FIG. 1

Tabla 1

Estructuras de dos capas					
	Capa externa	Capa interna		Espesores de las capas (µm)	
1	A1	ETFE-1		800/200	
2	A1	ETFE-2		800/200	
3	A1	Fluorado-3		800/200	
4	A2	ETFE-2		800/200	
5	A3	ETFE-2		800/200	
6	A4	ETFE-2		800/200	
7	A5	ETFE-2		800/200	
8	Ab1	ETFE-2		800/200	
9	Ac1	ETFE-2		800/200	
10	Ac10	ETFE-2		800/200	
11	D1	ETFE-2		800/200	
12	E1	ETFE-2		800/200	
13	F1	ETFE-2		800/200	
Estructuras de tres capas					
	Capa externa	Capa intermedia	Capa interna	Espesores de las capas (µm)	
14	A1	PA12h	ETFE-1	700/100/200	
15	A1	PA12h	ETFE-1	200/500/200	
16	A1	ETFE-1	ETFE-Cond	800/100/100	
Estructuras de cuatro capas					
	Capa externa	Capa intermedia 1	Capa intermedia 2	Capa interna	Espesores de las capas (µm)
17	A1	M1	PA12h	ETFE-1	400/200/300/100
Estructuras comparativas					
20	PA12hip	ETFE-2		800/200	
21	PA6hip	ETFE-2		800/200	
22	P1	ETFE-2		800/200	
23	A1	PVDF-1		800/200	
24	M1	ETFE-2		800/200	
25	A1	M1		800/200	
26	A1			1000 (monocapa)	
27	Q1	ETFE-2		800/200	

FIG.2

Tabla 2

	Resistencia a 200°C	Flexibilidad		Alargamiento	ZnCl ₂	Impacto -40°C	Adherencia
Estructuras de dos capas							
1	aprobado	780	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
2	aprobado	815	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
3	aprobado	740	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
4	aprobado	590	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
5	aprobado	1420	AB	>100 %	aprobado	TB	Acep
6	aprobado	1180	AB	>100 %	aprobado	TB	Acep
7	aprobado	765	B	>100 %	aprobado	B	Acep
8	aprobado	835	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
9	aprobado	880	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
10	aprobado	810	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
11	aprobado	790	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
12	aprobado	850	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
13	aprobado	880	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
Estructuras de tres capas							
14	aprobado	730	B	>100 %	aprobado	TB	B
15	aprobado	590	B	>100 %	aprobado	TB	B
16	aprobado	880	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
Estructuras de cuatro capas							
17	aprobado	1045	AB	>100 %	aprobado	TB	B
Ejemplos comparativos							
20	fundido	500	B	>100 %	aprobado	TB	Acep
21	aprobado	560	B	>100 %	fracaso	Mv	Acep
22	aprobado	2020	Mv	13 %	fracaso	Mv	Acep
23	-	980	B	>100 %	aprobado	Mv	Acep
24	aprobado	1800	Mv	22 %	aprobado	AB	Mv
25	aprobado	1110	AB	>100 %	aprobado	B	B
27	aprobado	1660	Mv	18 %	fracaso	Mv	Acep