

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 578**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/28** (2006.01)

**C08F 259/08** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

**F16L 9/133** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2006 PCT/FR2006/001292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2006 WO06129029**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2006 E 06778585 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 1885557**

54 Título: **Tubo multicapa para el transporte de agua o gas**

30 Prioridad:

**02.06.2005 FR 0505603**  
**17.06.2005 FR 0506189**  
**17.10.2005 US 716429 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONNET, ANTHONY y**  
**WERTH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 617 578 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Tubo multicapa para el transporte de agua o gas

**[Campo de la invención]**

5 La presente invención se refiere a un tubo multicapa que comprende una capa de un polímero fluorado sobre la que ha sido injertado por radiación un monómero insaturado y una capa de una poliolefina. La poliolefina puede ser un polietileno, principalmente polietileno de alta densidad (HDPE) o un polietileno reticulado (denominado PEX). El tubo puede ser utilizado para transportar líquidos, en particular agua caliente, o gas. La invención también se refiere a los usos de este tubo.

**[Problema técnico]**

10 Los tubos de acero o hierro fundido son cada vez más reemplazados por equivalentes de plástico. Las poliolefinas, principalmente los polietilenos, son termoplásticos muy utilizados debido a que presentan buenas propiedades mecánicas, se transforman y permiten soldar fácilmente los tubos entre sí. Las poliolefinas se utilizan ampliamente en la fabricación de tubos para el transporte de agua o gas ciudad. Cuando el gas está a presión elevada (> 10 bares, incluso más), es necesario que la poliolefina sea mecánicamente resistente a las tensiones ejercidas por el gas a presión.

15 Además, la poliolefina puede ser sometida a un medio químico agresivo. Por ejemplo, en el caso del transporte de agua, esta puede contener aditivos o productos químicos agresivos (por ejemplo, ozono, derivados clorados utilizados para la purificación del agua, tal como lejía, que son oxidantes, sobre todo en caliente). Estos aditivos o productos químicos pueden deteriorar la poliolefina con el tiempo, sobre todo cuando el agua transportada está a una temperatura elevada (este es el caso de los circuitos de calefacción o de los sistemas de agua por los que el agua es llevada a una temperatura elevada para eliminar gérmenes, bacterias o microorganismos). Por lo tanto, un problema que pretende resolver la invención es el desarrollo de un tubo químicamente resistente.

20 Otro problema que pretende resolver la invención es que el tubo tenga propiedades de barrera. Se entiende por barrera el hecho de que el tubo frene la migración hacia el fluido transportado de contaminantes presentes en el medio exterior o bien de contaminantes (tales como antioxidantes o residuos de polimerización) presentes en la poliolefina. También se entiende por barrera el hecho de que el tubo frene la migración de oxígeno o de aditivos presentes en el fluido transportado hacia la capa de poliolefina.

Igualmente es necesario que el tubo presente buenas propiedades mecánicas, en particular, una buena resistencia al impacto y que las capas se adhieran bien entre sí (sin desestratificación).

30 La sociedad solicitante ha desarrollado un tubo multicapa que responde a los problemas planteados. Este tubo presenta principalmente una buena resistencia química frente al fluido transportado, así como las propiedades de barrera mencionadas anteriormente.

**[Técnica anterior]**

35 El documento EP 1484346, publicado el 8 de diciembre de 2004, describe estructuras multicapa que comprenden un polímero fluorado injertado por radiación. Las estructuras pueden presentarse en forma de botellas, depósitos, contenedores o tubos. La estructura del tubo multicapa de acuerdo con la invención no aparece en este documento.

40 El documento EP 1541343, publicado el 8 de junio de 2005, describe una estructura multicapa a base de un polímero fluorado modificado por injerto por radiación para almacenar o transportar productos químicos. En esta solicitud se entiende por producto químico los productos que son corrosivos o peligrosos, o bien los productos en los que se quiere mantener la pureza. La estructura del tubo multicapa de acuerdo con la invención no aparece en este documento.

El documento US 6016849, publicado el 25 de julio de 1996, describe un tubo de plástico que presenta una adherencia entre la capa interna y la capa protectora externa entre 0,2 y 0,5 N/mm. No se hace ninguna mención de un polímero fluorado modificado por injerto por radiación.

45 Los documentos US 2004/0206413 y WO 2005/070671 describen un tubo multicapa que comprende una funda de metal. No se hace ninguna mención de un polímero fluorado modificado por injerto por radiación.

**[Breve descripción de la invención]**

La invención se refiere a un tubo multicapa tal como se define en la reivindicación 1. También se refiere a la utilización del tubo en el transporte de agua o de un gas.

50 En el caso en el que el tubo contenga una capa de tipo PEX-C, la invención describe un procedimiento que permite obtener dicho tubo.

La invención se podrá comprender mejor a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente, los ejemplos de su modo de realización no limitativos y del examen de la figura adjunta. Las solicitudes francesas anteriores FR 05.05603 y FR 05.06189 así como la solicitud provisional US 60/716429 tienen la prioridad reivindicada y se incorporan como referencia.

## 5 Figura

La figura 1 representa una vista en corte de un tubo multicapa 9 de acuerdo con una de las formas de la invención. Se trata de un tubo cilíndrico que tiene varias capas concéntricas, referenciadas 1 a 8.

capa 1 : capa C<sub>1</sub> de polímero fluorado;

capa 2 : capa C<sub>2</sub> de polímero fluorado modificado por injerto por radiación;

10 capa 3 : capa C<sub>3</sub> de aglutinante de adhesión;

capa 4 : capa C<sub>4</sub> de poliolefina;

capa 5 : capa de aglutinante de adhesión;

capa 6 : capa barrera C<sub>5</sub>;

capa 7 : capa de aglutinante de adhesión;

15 capa 8 : capa C<sub>6</sub> de una poliolefina.

Las capas están dispuestas unas contra otras en orden indicado 1→8.

### [Descripción detallada de la invención]

En cuanto al polímero fluorado injertado por radiación, se obtiene por un proceso de injerto por radiación de un monómero insaturado sobre un polímero fluorado (que se describe más adelante). Por simplicidad se denominará de aquí en adelante polímero fluorado injertado por radiación.

El polímero fluorado se mezcla previamente con un monómero insaturado por cualquiera de las técnicas de mezclado en estado fundido conocidas en la técnica anterior. La etapa de mezclado se efectúa en cualquier dispositivo de mezclado, tales como extrusores o mezcladores utilizados en la industria de termoplásticos. Preferiblemente, se utilizará un extrusor para darle a la mezcla la forma de granulados. Por consiguiente, el injerto tiene lugar sobre una mezcla (en la masa) y no en la superficie de un polvo, tal como se ha descrito, por ejemplo, en el documento US 5576106.

Después, la mezcla del polímero fluorado y del monómero insaturado se radia (radiación beta  $\beta$  o gamma  $\gamma$ ) en estado sólido usando una fuente electrónica o fotónica con una dosis de radiación comprendida entre 10 y 200 kGray, preferiblemente entre 10 y 150 kGray. Ventajosamente, la dosis está comprendida entre 2 y 6 Mrad y preferiblemente entre 3 y 5 Mrad. Se prefiere particularmente la radiación con una bomba de cobalto 60. La mezcla puede ser acondicionada, por ejemplo, en bolsas de polietileno, luego se extrae el aire, se cierran las bolsas y el conjunto se radia.

El contenido de monómero insaturado que se injerta comprende, en peso, entre 0,1 y 5% (es decir que el monómero insaturado injertado corresponde de 0,1 a 5 partes por 99,9 a 95 partes de polímero fluorado), ventajosamente de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,9 a 5%. El contenido de monómero insaturado injertado depende del contenido inicial del monómero insaturado en la mezcla polímero fluorado/monómero insaturado que se ha de radiar. También depende de la eficacia del injerto, por tanto, en particular, de la duración y de la energía de la radiación.

El monómero insaturado que no ha sido injertado, así como los residuos liberados por el injerto, principalmente el HF, pueden entonces ser opcionalmente eliminados. Esta última etapa puede ser necesaria si el monómero insaturado no injertado puede perjudicar la adhesión o causar problemas toxicológicos. Esta operación se puede realizar según métodos conocidas por los expertos en la técnica. Se puede aplicar una desgasificación a vacío, aplicando opcionalmente al mismo tiempo un calentamiento. Igualmente, es posible disolver el polímero fluorado injertado por radiación en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo N-metil-pirrolidona, y luego precipitar el polímero en un no disolvente, por ejemplo en agua o en un alcohol, o bien lavar el polímero fluorado injertado por radiación usando un disolvente inerte para el polímero fluorado y los grupos funcionales injertados. Por ejemplo, cuando se injerta anhídrido maleico, se puede lavar con clorobenceno.

Esta es una de las ventajas de este procedimiento de injerto por radiación, poder obtener contenidos de monómero insaturado injertado más elevados que con los procedimientos de injerto clásicos que utilizan un iniciador de radicales. Así, típicamente, con este procedimiento de injerto, es posible obtener contenidos superiores al 1% (1 parte de monómero insaturado por 99 partes de polímero fluorado), incluso superior al 1,5%, lo que no es posible con un procedimiento de injerto clásico en un extrusor.

Por otra parte, el injerto por radiación tiene lugar en "frío", típicamente a temperaturas inferiores a 100°C, incluso a 50°C, de modo que la mezcla del polímero fluorado y del monómero insaturado no esté en estado fundido como en el caso de un procedimiento de injerto clásico en un extrusor. Una diferencia esencial es por consiguiente que, en el caso de un polímero fluorado semicristalino (por ejemplo, como es el caso de PVDF), el injerto tiene lugar en la fase amorfa y no en la fase cristalina, mientras se produce un injerto homogéneo en el caso de un injerto en extrusor en estado fundido. El monómero insaturado no se distribuye por tanto de forma idéntica sobre las cadenas del polímero fluorado en el caso del injerto por radiación y en el caso del injerto en extrusor. Por consiguiente, el producto fluorado modificado presenta una distribución diferente del monómero insaturado entre las cadenas de polímero fluorado en comparación con un producto que se obtuviera por un injerto en extrusor.

10 Durante la etapa de injerto, es preferible evitar la presencia de oxígeno. Por consiguiente, es posible realizar un barrido con nitrógeno o argón de la mezcla polímero fluorado/monómero insaturado para eliminar el oxígeno.

El polímero fluorado modificado por injerto por radiación presenta muy buena resistencia química y a la oxidación, así como buen comportamiento termomecánico, del polímero fluorado antes de su modificación.

15 En cuanto al polímero fluorado, se denomina así cualquier polímero que tenga en su cadena al menos un monómero seleccionado entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para ser polimerizado y que contenga, directamente unido a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi.

20 Como ejemplos de monómeros, se pueden citar fluoruro de vinilo; fluoruro de vinilideno (VDF,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ); trifluoroetileno ( $\text{VF}_3$ ); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro(alquilveril)-éteres, tales como perfluoro(metilvinil)-éter (PMVE), perfluoro(etilvinil)-éter (PEVE) y perfluoro(propilvinil)-éter (PPVE); perfluoro(1,3-dioxol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de fórmula  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ , en la que X es  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCN}$  o  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; el producto de fórmula  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; el producto de fórmula  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ , en la que n es 1, 2, 3, 4 o 5; el producto de fórmula  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ , en la que  $\text{R}_1$  es hidrógeno o  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$  y z es 1, 2, 3 o 4; el producto de fórmula  $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$  en la que  $\text{R}_3$  es  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$  y z es 1, 2, 3 o 4; perfluorobutiletileno (PFBE); 3,3,3-trifluoropropeno y 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

El polímero fluorado puede ser un homopolímero o un copolímero, también puede comprender monómeros no fluorados, tales como etileno o propileno.

Como ejemplo, el polímero fluorado se elige entre:

- 30 - los homo- y co-polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) que contienen al menos 50% en peso de VDF. El comonómero de VDF se puede seleccionar entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno ( $\text{VF}_3$ ) y tetrafluoroetileno (TFE);
- los copolímeros de TFE y de etileno (ETFE);
- los homo- y co-polímeros de trifluoroetileno ( $\text{VF}_3$ );
- 35 - los copolímeros del tipo EFEP que asocian el VDF y el TFE (principalmente los EFEP de Daikin);
- los copolímeros, y principalmente terpolímeros, que asocian los residuos de restos de clorotrifluoroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y/o etileno y opcionalmente restos de VDF y/o  $\text{VF}_3$ .

40 Ventajosamente, el polímero fluorado es un PVDF homo- o co-polímero. Este polímero fluorado presenta en efecto una buena resistencia química, principalmente a los rayos UV y a los productos químicos, y se transforma fácilmente (más fácilmente que el PTFE o los copolímeros del tipo ETFE). Preferiblemente, el PVDF contiene, en peso, al menos 50% de VDF, más preferiblemente al menos 75% e incluso mejor al menos 85%. El comonómero es ventajosamente HFP.

45 Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad entre 100 Pa.s y 4000 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230°C y a un gradiente de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , utilizando un reómetro capilar. En efecto, estos PVDF se adaptan bien a la extrusión y a la inyección. Preferiblemente, el PVDF tiene una viscosidad entre 300 Pa.s y 1200 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230°C y a un gradiente de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , utilizando un reómetro capilar.

Así, los PVDF comercializados con la marca KYNAR® 710 o 720 son perfectamente adecuados para esta formulación.

50 En cuanto al monómero insaturado, posee un doble enlace C=C así como al menos un grupo funcional polar que puede ser:

- ácido carboxílico,
- sal de ácido carboxílico,

- anhídrido de ácido carboxílico,
  - epóxido,
  - éster de ácido carboxílico,
  - sililo,
- 5
- alcoxisilano,
  - amida carboxílica,
  - hidroxilo,
  - isocianato.

Igualmente son posibles mezclas de varios monómeros insaturados.

- 10 Los ácidos carboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son los monómeros insaturados particularmente preferidos. Se citan como ejemplos de monómeros insaturados ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido undecilénico, ácido alilsuccínico, ácido ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido x-metilbiciclo-(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-
- 15 dicarboxílico, undecilenato de zinc, de calcio o de sodio, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido difluoromaleico, anhídrido crotonico, acrilato o metacrilato de glicidilo, alil-glicidil-éter, vinil-silanos, tales como vinil-trimetoxisilano, vinil-trietoxisilano, vinil-triacetoxisilano y  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano.

- 20 Otros ejemplos de monómeros insaturados comprenden ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o derivados de ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos insaturados, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, itaconato de monometilo e itaconato de dietilo; derivados amídicos de ácidos carboxílicos insaturados, tales como acrilamida, metacrilamida, monoamida maleica, diamida maleica, N-monoetilamida maleica, N,N-dietilamida maleica, N-monobutilamida maleica, N,N-dibutilamida maleica, monoamida fumárica, diamida fumárica, N-monoetilamida fumárica, N,N-dietilamida fumárica, N-monobutilamida fumárica y N,N-dibutilamida fumárica; derivados imídicos de ácidos carboxílicos insaturados, tales como maleimida, N-butilmaleimida y N-fenilmaleimida; y sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados, tales como acrilato de sodio, metacrilato de sodio, acrilato de potasio, metacrilato de potasio y undecilenatos de zinc, calcio o sodio.

- 25
- 30 Se excluyen de los monómeros insaturados los que presentan dos dobles enlaces C=C que podrían conducir a una reticulación del polímero fluorado, como por ejemplo los di- o tri-acrilatos. Desde este punto de vista, el anhídrido maleico así como los undecilenatos de zinc, calcio y sodio constituyen buenos compuestos injertables ya que tienen poca tendencia a homopolimerizarse e incluso a dar lugar a una reticulación.

Ventajosamente, se utiliza anhídrido maleico. Este monómero insaturado ofrece las siguientes ventajas:

- 35
- es sólido y se puede introducir fácilmente con los gránulos de polímero fluorado antes de la mezcla en estado fundido,
  - permite obtener buenas propiedades de adhesión,
  - es particularmente reactivo frente a las funciones de una poliolefina funcionalizada, principalmente cuando estas funciones son funciones epoxi,
- 40
- a diferencia de otros monómeros insaturados, como el ácido (met)acrílico o los ésteres acrílicos, no se homopolimeriza ni necesita ser estabilizado.

En la mezcla que se va a radiar, la proporción de polímero fluorado está comprendida, en peso, entre 80 y 99,9% para respectivamente 0,1 a 20% de monómero insaturado. Preferiblemente, la proporción de polímero fluorado es de 90 a 99% para respectivamente 1 a 10% de monómero insaturado.

- 45
- En cuanto a la poliolefina, se designa por este término un polímero que comprende mayoritariamente restos de etileno y/o propileno. Se puede tratar de un polietileno homo- o co-polímero, seleccionándose el comonómero entre propileno, buteno, hexeno u octeno. También se puede tratar de un polipropileno homo- o co-polímero, seleccionándose el comonómero entre etileno, buteno, hexeno u octeno.

- 50
- El polietileno puede ser principalmente polietileno de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE). El polietileno se puede obtener usando

un catalizador de Ziegler-Natta, Phillips o de tipo metalloceno o incluso por el proceso de alta presión. El polipropileno es un polipropileno iso- o sindio-táctico.

También se puede tratar de un polietileno reticulado (denominado PEX). El polietileno reticulado puede ser por ejemplo un polietileno que comprende grupos silano hidrolizables (como se describe en las solicitudes WO 01/53367 o US 20040127641 A1) que se reticulan a continuación después de la reacción entre sí de los grupos silano. La reacción entre sí de los grupos silano Si-OR conduce a enlaces Si-O-Si que enlazan entre sí las cadenas de polietileno. El contenido de grupos silano hidrolizables puede ser al menos 0,1 grupos silanos hidrolizables por 100 unidades -CH<sub>2</sub>- (determinado por análisis infrarrojo). El polietileno también puede ser reticulado con ayuda de radiaciones, por ejemplo de radiaciones gamma. También se puede tratar de un polietileno reticulado con ayuda de un iniciador de radicales del tipo peróxido. Por tanto, se podrá utilizar un PEX de tipo A (reticulación con ayuda de un iniciador de radicales), de tipo B (reticulación con ayuda de grupos silanos) o de tipo C (reticulación por radiación).

También se puede tratar de un polietileno llamado bimodal, es decir, compuesto de una mezcla de polietilenos que presentan diferentes pesos moleculares medios, como se enseña en el documento WO 00/60001. El polietileno bimodal permite, por ejemplo, obtener un compromiso muy interesante de resistencia al choque y de agrietamiento por tensión ("stress-cracking") así como una buena rigidez y una buena resistencia a la presión.

Para los tubos que deben resistir presión, principalmente los tubos de transporte de gas a presión o de transporte de agua, se podrá utilizar ventajosamente un polietileno que presente una buena resistencia a la propagación lenta de fisuras (abreviadamente SCG, por su expresión inglesa *Slow Crack Growth*) y a la propagación rápida de fisuras (abreviadamente RCP, por su expresión inglesa *Rapid Crack Propagation*). La calidad HDPE XS 10 B comercializada por TOTAL PETROCHEMICALS presenta buena resistencia a las fisuras (lenta o rápida). Se trata de un HDPE que contiene hexeno como comonomero, que tiene una densidad de 0,959 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), un MI5 de 0,3 dg/min (ISO 1133), un HLMI de 8 dg/min (ISO 1133), una resistencia hidrostática de larga duración de 11,2 MPa según la norma ISO/DIS 9080, una resistencia a la propagación lenta de fisuras en las tuberías ranuradas superior a 1000 horas según la norma ISO/DIS 13479.

En cuanto a la poliolefina funcionalizada, se designa por este término un copolímero de etileno y al menos un monómero polar insaturado elegido entre:

- los (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente (met)acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo y de ciclohexilo;
- los ácidos carboxílicos insaturados, sus sales y sus anhídridos, principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico;
- los epóxidos insaturados, principalmente los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos, tales como alil-glicidil-éter, vinil-glicidil-éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, así como los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos;
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, principalmente acetato de vinilo o propionato de vinilo.

La poliolefina funcionalizada se puede obtener por copolimerización de etileno y de al menos un monómero polar insaturado elegido de la lista anterior. La poliolefina funcionalizada puede ser un copolímero de etileno y de un monómero polar de la lista anterior o bien un terpolímero de etileno y de dos monómeros polares insaturados elegidos de la lista anterior. La copolimerización se realiza a altas presiones, superiores a 1000 bares, según el procedimiento denominado de alta presión. La poliolefina funcional obtenida por copolimerización comprende en peso 50 a 99,9% de etileno, preferiblemente de 60 a 99,9%, incluso más preferiblemente de 65 a 99% y de 0,1 a 50%, preferiblemente de 0,1 a 40%, incluso más preferiblemente de 1 a 35% de al menos un monómero polar de la lista anterior.

Como ejemplo, la poliolefina funcionalizada puede ser un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado, preferiblemente (met)acrilato de glicidilo, y opcionalmente de un (met)acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. El contenido en peso de epóxido insaturado, principalmente de (met)acrilato de glicidilo, está comprendido entre 0,1 y 50%, ventajosamente entre 0,1 y 40%, preferiblemente entre 1 y 35%, incluso más preferiblemente entre 1 y 20%. Se podrá tratar, por ejemplo, de poliolefinas funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA con las referencias LOTADER<sup>®</sup> AX8840 (8% en peso de metacrilato de glicidilo, 92% en peso de etileno, índice de fluidez 5 según la norma ASTM D1238), LOTADER<sup>®</sup> AX8900 (8% en peso de metacrilato de glicidilo, 25% en peso de acrilato de metilo, 67% en peso de etileno, índice de fluidez 6 según la norma ASTM D1238), LOTADER<sup>®</sup> AX8950 (9% en peso de metacrilato de glicidilo, 15% en peso de acrilato de metilo, 76% en peso de etileno, índice de fluidez 85 según la norma ASTM D1238).

La poliolefina funcionalizada puede ser también un copolímero de etileno y de un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico, y opcionalmente de un (met)acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado. El contenido en peso de anhídrido de ácido carboxílico, principalmente anhídrido maleico, está comprendido entre 0,1 y 50%, ventajosamente entre 0,1 y 40%, preferiblemente entre 1 y 35%, incluso más preferiblemente entre 1 y 10%. Se podrá tratar, por ejemplo, de poliolefinas funcionalizadas

comercializadas por la sociedad ARKEMA con las referencias LOTADER<sup>®</sup> 2210 (2,6% en peso de anhídrido maleico, 6% en peso de acrilato de butilo y 91,4% en peso de etileno, índice de fluidez 3 según la norma ASTM D1238), LOTADER<sup>®</sup> 3340 (3% en peso de anhídrido maleico, 16% en peso de acrilato de butilo y 81% en peso de etileno, índice de fluidez 5 según la norma ASTM D1238), LOTADER<sup>®</sup> 4720 (0,3% en peso de anhídrido maleico, 30% en peso de acrilato de etilo y 69,7% en peso de etileno, índice de fluidez 7 según la norma ASTM D1238), LOTADER<sup>®</sup> 7500 (2,8% en peso de anhídrido maleico, 20% en peso de acrilato de butilo y 77,2% en peso de etileno, índice de fluidez 70 según la norma ASTM D1238), OREVAC 9309, OREVAC 9314, OREVAC 9307Y, OREVAC 9318, OREVAC 9304 u OREVAC 9305.

También se designa por poliolefina funcionalizada una poliolefina sobre la que está injertado por vía de radicales un monómero polar insaturado de la lista anterior. El injerto se realiza en extrusor o en solución en presencia de un iniciador de radicales. Como ejemplo de iniciadores de radicales, se podrá utilizar hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de di-iso-propil-benceno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de dicumilo, 1,3-bis(t-butilperoxi-isopropil)benceno, peróxido de benzilo, peróxido de iso-butirilo, peróxido de bis-3,5,5-trimetil-hexanoilo o peróxido de metil-etil-cetona. El injerto de un monómero polar insaturado sobre una poliolefina es conocido por los expertos en la técnica, para más detalles, se podrá hacer referencia por ejemplo a los documentos EP 689505, US 5235149, EP 658139, US 6750288 B2 y US 6528587 B2. La poliolefina sobre la cual se injerta el monómero polar insaturado puede ser un polietileno, principalmente un polietileno de alta densidad (HDPE) o de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de muy baja densidad (VLDPE). El polietileno se puede obtener con ayuda de un catalizador de Ziegler-Natta, Phillips o de tipo metaloceno o incluso por el procedimiento de alta presión. La poliolefina también puede ser un polipropileno, principalmente un polipropileno iso- o sindio-táctico. También se puede tratar de un copolímero de etileno y de propileno del tipo EPR, o un terpolímero de etileno, de un propileno y de un dieno del tipo EPDM. Se podrá tratar, por ejemplo, de poliolefinas funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA con las referencias OREVAC 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 18732, 18750, 18760, PP-C y CA100.

El polímero sobre el que está injertado el monómero polar insaturado puede ser también un copolímero de etileno y de al menos un monómero polar insaturado elegido entre:

- los (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente (met)acrilato de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de 2-etilhexilo, de isobutilo, de ciclohexilo;
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, principalmente acetato de vinilo o propionato de vinilo.

Se podrá tratar, por ejemplo, de poliolefinas funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA con las referencias OREVAC 18211, 18216 o 18630. Preferiblemente, la poliolefina funcionalizada se elige de tal modo que las funciones del monómero insaturado que se injerta sobre el polímero fluorado reaccionen con las del monómero polar de la poliolefina funcionalizada. Por ejemplo, si se ha injertado sobre el polímero fluorado un anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo anhídrido maleico, la capa de poliolefina funcionalizada puede estar constituida por un copolímero de etileno, un epóxido insaturado, por ejemplo metacrilato de glicidilo, y opcionalmente un acrilato de alquilo, estando el copolímero de etileno opcionalmente mezclado con una poliolefina.

Según otro ejemplo, si se ha injertado sobre el polímero fluorado un epóxido insaturado, por ejemplo metacrilato de glicidilo, la capa de poliolefina funcionalizada puede estar constituida por un copolímero de etileno, un anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido maleico, y opcionalmente un acrilato de alquilo, estando el copolímero de etileno opcionalmente mezclado con una poliolefina.

A continuación se describirá con más detalle el tubo multicapa, así como todas las variantes posibles.

El tubo multicapa comprende (en orden del interior al exterior del tubo):

- opcionalmente una capa C<sub>1</sub> de un polímero fluorado;
- una capa C<sub>2</sub> de un polímero fluorado injertado por radiación, opcionalmente mezclado con un polímero fluorado;
- opcionalmente una capa C<sub>3</sub> de aglutinante de adhesión, estando esta capa C<sub>3</sub> directamente unida a la capa C<sub>2</sub> que contiene el polímero fluorado injertado por radiación;
- una capa C<sub>4</sub> de una poliolefina, directamente unida a la capa C<sub>3</sub> opcional o a la capa C<sub>2</sub>;
- opcionalmente una capa barrera C<sub>5</sub>;
- opcionalmente una capa C<sub>6</sub> de una poliolefina.

La capa interna que está en contacto con el fluido es bien la capa C<sub>1</sub> o bien la capa C<sub>2</sub>. Todas las capas del tubo son preferiblemente concéntricas. El tubo es preferiblemente cilíndrico. Preferiblemente, las capas se adhieren entre sí en sus zonas de contacto respectivas (es decir, que dos capas sucesivas están unidas directamente entre sí).

*Ventajas del tubo multicapa*

El tubo multicapa:

- presenta una resistencia química al fluido transportado (por medio de la capa C<sub>1</sub> y/o C<sub>2</sub>);
- frena la migración de los contaminantes del medio exterior hacia el fluido transportado;
- 5     • frena la migración de los contaminantes presentes en la poliolefina de la capa C<sub>4</sub> y/o de la capa C<sub>6</sub> hacia el fluido transportado;
- frena la migración del oxígeno o de los aditivos presentes en el fluido transportado hacia la capa C<sub>4</sub>.

*La capa C<sub>1</sub> opcional*

10     Esta capa comprende al menos un polímero fluorado (este polímero fluorado no está modificado por injerto por radiación). Preferiblemente, el polímero fluorado es un PVDF homo- o co-polímero o bien un copolímero a base de VDF y de TFE del tipo EFEP.

*La capa C<sub>2</sub>*

15     Esta capa comprende al menos un polímero fluorado injertado por radiación. El polímero fluorado injertado por radiación sirve como aglutinante entre la capa de poliolefina y la capa de polímero fluorado. La capa C<sub>2</sub> está ventajosamente unida directamente a la capa C<sub>1</sub>.

El polímero fluorado modificado por injerto por radiación de la capa C<sub>2</sub> se puede usar solo u opcionalmente mezclado con un polímero fluorado. La mezcla comprende en este caso, en peso, de 1 a 99%, ventajosamente de 10 a 90%, preferiblemente de 10 a 50%, de polímero fluorado injertado por radiación para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 50 a 90%, de polímero fluorado (no modificado por injerto).

20     Ventajosamente, el polímero fluorado modificado por injerto utilizado en la capa C<sub>2</sub> y el polímero no modificado por injerto por radiación utilizado en C<sub>1</sub> y/o C<sub>2</sub> son de la misma naturaleza. Por ejemplo, se puede tratar de un PVDF modificado por injerto por radiación y de un PVDF no modificado.

*La capa C<sub>3</sub> opcional*

25     La capa C<sub>3</sub> que está dispuesta entre la capa C<sub>2</sub> y la capa C<sub>4</sub> tiene como función reforzar la adhesión entre estas dos capas. Comprende un aglutinante de adhesión, es decir un polímero que mejora la adhesión entre las capas.

30     El aglutinante de adhesión es por ejemplo una poliolefina funcionalizada opcionalmente mezclada con una poliolefina. En caso en el que se utilice una mezcla, ésta comprende en peso de 1 a 99%, ventajosamente de 10 a 90%, preferiblemente de 50 a 90%, de poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 10 a 50%, de poliolefina. La poliolefina que se utiliza para la mezcla con la poliolefina funcionalizada es preferiblemente un polietileno debido a que estos dos polímeros presentan una buena compatibilidad. La capa C<sub>3</sub> también puede comprender una mezcla de dos o varias poliolefinas funcionalizadas. Por ejemplo, se puede tratar de una mezcla de un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado y opcionalmente de un (met)acrilato de alquilo y de un copolímero de etileno y de un (met)acrilato de alquilo.

*La capa C<sub>4</sub>*

35     La capa C<sub>4</sub> comprende al menos una poliolefina opcionalmente mezclada con una poliolefina funcionalizada.

40     En el caso de una mezcla, ésta comprende en peso de 1 a 99%, ventajosamente de 10 a 90%, preferiblemente de 10 a 50%, de poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, ventajosamente de 90 a 10%, preferiblemente de 50 a 90%, de poliolefina. La poliolefina que se utiliza para la mezcla con la poliolefina funcionalizada es preferiblemente un polietileno debido a que estos dos polímeros presentan una buena compatibilidad.

45     Preferiblemente, cuando se utiliza una poliolefina funcionalizada para la capa C<sub>4</sub> o para la capa C<sub>3</sub> y una de estas capas está en contacto directo con la capa C<sub>2</sub>, la poliolefina funcionalizada se elige de modo que posea grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos funcionales injertados sobre el polímero fluorado. Así, por ejemplo, si se han injertado grupos funcionales anhídrido sobre el polímero fluorado, la poliolefina funcionalizada comprenderá ventajosamente grupos funcionales epóxido o hidroxilo. Por ejemplo, incluso si se han injertado grupos funcionales epóxido o hidroxilo sobre el polímero fluorado, la poliolefina funcionalizada comprenderá ventajosamente grupos funcionales anhídrido.

La capa interna que está en contacto con el fluido es bien la capa C<sub>1</sub> o la capa C<sub>2</sub>.

*La capa barrera C<sub>5</sub> opcional*



La función de la capa barrera es impedir la difusión de compuestos químicos del exterior del tubo hacia el interior o viceversa. Por ejemplo, permite evitar la contaminación del fluido por contaminantes. El oxígeno y los productos químicos como los hidrocarburos, por ejemplo, son contaminantes. En el caso más específico de gases, la humedad puede ser considerada como un contaminante.

- 5 La capa barrera puede ser un polímero barrer, como por ejemplo polidimetilcetena. La polidimetilcetena se puede obtener por pirólisis del anhídrido isobutírico, como se describe en las solicitudes FR 2851562 y FR 2851562 que se incorporan en la presente memoria como referencia. Un procedimiento para llegar a la polidimetilcetena es el siguiente: a) se precalienta a presión atmosférica entre 300 y 340°C una mezcla que comprende de 1 a 50% en volumen de anhídrido isobutírico para respectivamente de 99 a 50% de un gas inerte, b) a continuación, esta mezcla se lleva a una temperatura comprendida entre 400 y 550°C durante un 30 período comprendido entre 0,05 y 10 segundos para obtener una mezcla de dimetilcetena, gas inerte, ácido isobutírico y anhídrido isobutírico sin reaccionar, c) la corriente anterior se enfría para separar la dimetilcetena y el gas inerte de alcohol isobutírico y de anhídrido isobutírico, d) la dimetilcetena es absorbida por un disolvente de tipo hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o alicíclico y sustituido o no sustituido, y a continuación, se inicia la polimerización de la dimetilcetena con ayuda de un sistema catalizador catiónico soluble en este disolvente y que comprende un iniciador, un catalizador y un co-catalizador, e) al final de la polimerización, se elimina la dimetilcetena sin reaccionar y se separa la polidimetilcetena del disolvente y de los restos del sistema catalítico. El catalizador puede ser, por ejemplo  $\text{AlBr}_3$ , el iniciador es por ejemplo cloruro de terc-butilo y el co-catalizador es por ejemplo o-cloranilo.

20 Para mejorar la adhesión de la capa barrera  $C_5$ , se dispone ventajosamente una capa de aglutinante de adhesión entre la capa barrera  $C_5$  y la capa de poliolefina  $C_4$  y/o entre la capa barrera  $C_5$  y la opcional capa de poliolefina  $C_6$ . El aglutinante de adhesión es, por ejemplo, un polímero funcionalizado que ha sido descrito anteriormente. Por ejemplo, se puede tratar de una poliolefina funcionalizada obtenida por injerto de radicales. Ventajosamente se trata de una poliolefina sobre la que se injerta un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo ácido (met)acrílico o anhídrido maleico. Por consiguiente se puede tratar de un polietileno sobre el que se injerta ácido (met)acrílico o anhídrido maleico o un polipropileno sobre el que se injerta ácido (met)acrílico o anhídrido maleico. Se pueden citar como ejemplo las poliolefinas funcionalizadas comercializadas por la sociedad ARKEMA con las referencias OREVAC 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 18732, 18750, 18760, PP-C o CA100 o por la sociedad UNIROYAL CHEMICAL con la referencia POLYBOND 1002 o 1009 (polietileno sobre el que está injertado ácido acrílico).

30 *La capa  $C_6$  opcional*

El tubo puede comprender opcionalmente una capa  $C_6$  que contiene al menos una poliolefina. Las poliolefinas de las capas  $C_4$  y  $C_6$  pueden ser idénticas o diferentes. La capa  $C_6$  permite proteger mecánicamente el tubo (por ejemplo, contra los choques realizados contra el tubo cuando se instala), en particular proteger la capa  $C_4$  o la capa barrera  $C_5$  cuando está presente. También permite reforzar mecánicamente todo el tubo, lo que puede reducir los espesores de las otras capas. Para ello, la capa  $C_6$  puede comprender al menos un agente de refuerzo, como por ejemplo una carga mineral.

Gracias a sus buenas propiedades termomecánicas, el PEX se utiliza ventajosamente para la capa  $C_4$  y/o para la capa  $C_6$ .

40 Cada una de las capas del tubo multicapa, principalmente la o las capas de poliolefina, puede contener aditivos que se utilizan habitualmente mezclados con termoplásticos, por ejemplo, antioxidantes, agentes lubricantes, colorantes, agentes ignífugos, cargas minerales u orgánicas, agentes antiestáticos, como por ejemplo negro de carbono o nanotubos de carbono. El tubo puede comprender también otras capas, como por ejemplo una capa exterior aislante.

Se describirán ahora diferentes formas de tubo de acuerdo con la invención.

45 Según una primera forma, el tubo comprende (en orden del interior al exterior del tubo) una capa  $C_2$  y directamente unida a ella una capa  $C_4$ .

Según una segunda forma, el tubo comprende (en orden del interior al exterior del tubo) una capa  $C_1$ , una capa  $C_2$  y directamente unida a ella, una capa  $C_4$ .

50 Según una tercera forma, el tubo comprende (en orden del interior al exterior del tubo) una capa  $C_1$ , una capa  $C_2$ , una capa  $C_3$  directamente unida a la capa  $C_2$ , una capa  $C_4$  directamente unida a la capa  $C_3$ , una capa  $C_5$  y una capa  $C_6$ .

*Ejemplo de tubo según la tercera forma (la mejor):*

$C_1$  : PVDF homo- o co-polímero;

55  $C_2$  : PVDF homo- o copolímero sobre el que se ha injertado por radiación anhídrido maleico (según el procedimiento descrito anteriormente);

5 C<sub>3</sub> : aglutinante de adhesión, preferiblemente se trata de una poliolefina funcionalizada que posee grupos funcionales capaces de reaccionar con el anhídrido maleico, opcionalmente mezclado con una poliolefina. Ventajosamente, se trata de una poliolefina funcionalizada que posee grupos funcionales epóxido o hidroxilo. Por ejemplo, se puede tratar de un copolímero de etileno, un epóxido insaturado, por ejemplo metacrilato de glicidilo y opcionalmente un acrilato de alquilo;

C<sub>4</sub> : polietileno, preferiblemente de tipo PEX;

C<sub>5</sub> : capa barrera;

C<sub>6</sub> : polietileno, preferiblemente de tipo PEX.

10 Preferiblemente, una capa de aglutinante de adhesión está dispuesta entre C<sub>5</sub> y C<sub>4</sub> y/o entre C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. Preferiblemente, el aglutinante de adhesión es una poliolefina funcionalizada.

### Espesor de las capas

15 Preferiblemente, las capas C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> presentan cada una un espesor comprendido entre 0,01 y 30 mm, ventajosamente entre 0,05 y 20 mm, preferiblemente entre 0,05 y 10 mm. Las capas de poliolefina C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub> presentan preferiblemente cada una un espesor comprendido entre 0,1 y 10.000 mm, ventajosamente entre 0,5 y 2000 mm, preferiblemente entre 0,5 y 1000 mm.

### Obtención de los tubos

El tubo se puede fabricar por la técnica de coextrusión. Esta técnica se basa en la utilización de otros tantos extrusores que tengan capas para extruir.

20 Cuando la poliolefina de la capa C<sub>4</sub> y/o de la capa C<sub>6</sub> opcional es un PEX de tipo B (reticulación por grupos silano), se comienza por extruir la poliolefina no reticulada. La reticulación se realiza sumergiendo los tubos extruidos en piscinas de agua caliente para iniciar la reticulación. Con un PEX de tipo A (reticulación con ayuda de un iniciador de radicales), la reticulación se realiza con ayuda de un iniciador de radicales que se activa térmicamente durante la extrusión. Con un PEX de tipo C, se comienza por extruir todas las capas y luego se irradia el tubo completo para iniciar la reticulación del polietileno. La radiación se realiza con ayuda de un haz de electrones de 3 a 35 Mrad.

25 La invención también se refiere al procedimiento de fabricación del tubo multicapa que tiene al menos una capa de PEX del tipo C en el que:

- se coextruyen las diferentes capas del tubo multicapa;
- y luego, se expone el tubo multicapa así formado a una radiación para reticular la o las capas de polietileno.

### Utilización del tubo

30 El tubo multicapa se puede utilizar para el transporte de diferentes fluidos.

35 El tubo es adecuado para el transporte de agua, principalmente de agua caliente, en particular el transporte de agua caliente por red. El tubo se puede utilizar para el transporte de agua caliente de calefacción (temperatura superior a 60°C, incluso 90°C). Un ejemplo de aplicación interesante es la de la calefacción radiante por el suelo (suelo radiante) en el que el tubo utilizado para transportar el agua caliente está dispuesto debajo del suelo o piso. El agua es calentada por una caldera y transportada a través del tubo. Otro ejemplo es aquel en el que el tubo sirve para transportar agua caliente hasta un radiador. Por tanto el tubo se puede utilizar para sistemas de calefacción de agua por radiación. La invención también se refiere a un sistema de calefacción por red que comprende el tubo de la invención.

40 La resistencia química del tubo está adaptada a agua que contiene aditivos químicos (generalmente en pequeñas cantidades, inferiores al 1%) que pueden alterar las poliolefinas, principalmente polietileno, sobre todo en caliente. Estos aditivos pueden ser agentes oxidantes, tales como cloro y ácido hipocloroso, derivados clorados, lejía, ozono, ...

45 Para aplicaciones en las que el agua que circula es agua potable, agua destinada a aplicaciones médicas o farmacéuticas o un fluido biológico, es preferible tener una capa de polímero fluorado no modificado como capa en contacto con el agua (capa C<sub>1</sub>). Los microorganismos (bacterias, gérmenes, hongos, ...) tienen poca tendencia a desarrollarse sobre un polímero fluorado, principalmente sobre PVDF. Además, es preferible que la capa en contacto con agua o fluido biológico sea una capa de polímero fluorado no modificado más que una capa de polímero fluorado modificado, para evitar la migración de monómero insaturado no injertado (libre) en el agua o el fluido biológico.

50 Las propiedades de barrera del tubo lo hacen utilizable para el transporte de agua en terrenos contaminado frenando la migración de los contaminantes hacia el fluido transportado. Las propiedades de barrera también son útiles para

evitar la migración de oxígeno al agua (DIN 4726), que puede ser nocivo en el caso en el que el tubo se utilice para transportar agua caliente de calefacción (la presencia de oxígeno es una fuente de corrosión de los componentes de acero o hierro de la instalación de calefacción). Igualmente se desea frenar la migración de los contaminantes presentes en la capa de poliolefina (antioxidantes, residuos de la polimerización, ...) hacia el fluido transportado.

- 5 Más generalmente, el tubo multicapa es utilizable para el transporte de productos químicos, principalmente los susceptibles de degradar químicamente las poliolefinas.

El tubo multicapa también se puede utilizar para el transporte de un gas, principalmente un gas a presión. Cuando la poliolefina es un polietileno de tipo PE80 o PE100, es principalmente adecuado para un comportamiento a presiones superiores a 10 bares, incluso superiores a 20 bares, incluso aún superiores a 30 bares. El gas puede ser de diferente naturaleza. Se puede tratar por ejemplo de:

- 10
- un hidrocarburo gaseoso (por ejemplo, gas ciudad, un alcano gaseoso, principalmente etano, propano, butano, un alqueno gaseoso, principalmente etileno, propileno, buteno),
  - nitrógeno,
  - helio,
  - 15 • hidrógeno,
  - oxígeno,
  - un gas corrosivo o susceptible de degradar el polietileno o el polipropileno. Por ejemplo, se puede tratar de un gas ácido o corrosivo, tal como H<sub>2</sub>S o HCl o HF.

20 También se mencionara la conveniencia de estos tubos para aplicaciones relacionadas con la climatización en las que el gas que circula es un refrigerante. Se puede tratar de CO<sub>2</sub>, principalmente CO<sub>2</sub> supercrítico, HFC o HCFC gasosos. La capa C<sub>1</sub> opcional o bien la capa C<sub>2</sub> resisten bien a estos gases porque se trata de polímeros fluorados. Preferiblemente, el polímero fluorado de las capas C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> es PVDF, porque resiste particularmente bien. Es posible que el refrigerante se condense en ciertos puntos del circuito de climatización y sea líquido. Por consiguiente, el tubo multicapa también se puede aplicar en el caso en el que el gas refrigerante se haya condensado en forma líquida.

## 25 [Ejemplos]

### Preparación del KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado

Se prepara una mezcla de PVDF KYNAR<sup>®</sup> 720 de la sociedad ARKEMA y 2% en peso de anhídrido maleico. Esta mezcla se prepara usando un extrusor de doble tornillo que funciona a 230°C y 150 revoluciones/minuto a un caudal de 10 kg/h. El producto granulado así preparado se envasa en bolsas estancas de aluminio y luego se elimina el oxígeno con ayuda de un barrido con una corriente de argón. Estas bolsas se radian a continuación con una radiación gamma (bomba de cobalto 60) de 3 Mrad (aceleración de 10 MeV) durante 17 horas. Se determina una tasa de injerto del 50%, esta tasa se verifica después de una etapa de solubilización en N-metilpirrolidona seguida de precipitación en una mezcla agua/THF (50/50 en peso). El producto obtenido después de la operación de injerto se coloca entonces bajo vacío durante una noche a 130°C para evacuar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la radiación. El contenido final de anhídrido maleico injertado es del 1% (análisis por espectroscopia infrarroja en la banda C=O a aproximadamente 1870 cm<sup>-1</sup>).

### Preparación de un tubo multicapa

Se fabrica un tubo que presenta la siguiente estructura utilizando la técnica de coextrusión: KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado (300 µm)/LOTADER<sup>®</sup> AX8840 (100 µm)/PEX (2600 µm). La capa de PEX es la capa externa. El LOTADER desempeña el papel de aglutinante de adhesión entre el PVDF modificado y el PEX. Todas las capas se adhieren entre sí en orden indicado.

El tubo se obtiene por coextrusión de una capa de polietileno modificado por grupos silano (temperatura de extrusión del orden de 230°C), una capa de LOTADER<sup>®</sup> AX8840 (temperatura de extrusión del orden de 250°C) y una capa de un KYNAR<sup>®</sup> 720 sobre el que se ha injertado por radiación 1% en peso de anhídrido maleico (temperatura de extrusión del orden de 250°C). El extrusor utilizado es un McNeil. La temperatura del cabezal de coextrusión es 265°C y la temperatura de la hilera es 250°C. El espesor respectivo de las capas es (para un tubo de diámetro externo de 32 mm) de 2,6 mm de PEX, 100 µm de LOTADER<sup>®</sup> AX8840 y 300 µm de KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado.

La capa de polietileno se obtiene por extrusión de una mezcla madre que contiene 95% de calidad BORPEX<sup>®</sup> ME 2510 de Borealis y 5% de MB 51 de Borealis. La adhesión entre las capas 5 días después de la extrusión se midió a 50 N/cm. El tubo se coloca en una cubeta con agua caliente a 60°C durante 72 horas para que se forme el PEX. El índice de gel obtenido sobre el tubo se mide por una técnica de disolución al 75% de índice de gel.

## REIVINDICACIONES

1. Tubo multicapa que comprende (en orden del interior al exterior del tubo):
  - una capa C<sub>2</sub> de un polímero fluorado sobre la que está injertado por radiación al menos un monómero insaturado, opcionalmente mezclado con un polímero fluorado;
- 5     • una capa C<sub>3</sub> de aglutinante de adhesión, estando esta capa C<sub>3</sub> directamente unida a la capa C<sub>2</sub> que contiene el polímero fluorado injertado por radiación;
- 10    • una capa C<sub>4</sub> de una poliolefina opcionalmente mezclada con una poliolefina funcionalizada, unida directamente a la capa C<sub>3</sub>, en el que el monómero insaturado que está injertado se elige entre ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido undecilénico, ácido ailsuccínico, ácido ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido x-metilbiciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, undecilenato de zinc, de calcio o de sodio, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido difluoromaleico, anhídrido crotónico, acrilato o metacrilato de glicidilo, alilglicidil-éter, vinil-silanos, tales como vinil-trimetoxisilano, vinil-trietoxisilano, vinil-triacetoxisilano y γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano.
- 15     2. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una capa C<sub>1</sub> de un polímero fluorado.
3. Tubo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además una capa barrera C<sub>5</sub>.
- 20    4. Tubo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una capa barrera C<sub>6</sub> de una poliolefina.
5. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende (en orden del interior al exterior del tubo) una capa C<sub>1</sub>, una capa C<sub>2</sub>, una capa C<sub>3</sub> unida directamente a la capa C<sub>2</sub>, una capa C<sub>4</sub> unida directamente a la capa C<sub>3</sub>, una capa C<sub>5</sub> y una capa C<sub>6</sub>.
- 25    6. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las capas se adhieren entre sí en sus respectivas zonas de contacto.
7. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero fluorado de la capa C<sub>1</sub> y/o de la capa C<sub>2</sub> es un polímero que tiene en su cadena al menos un monómero elegido entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene, unido directamente a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi.
- 30    8. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero fluorado de la capa C<sub>1</sub> y/o de la capa C<sub>2</sub> es un homo- o co-polímero de VDF que contiene al menos 50% en peso de VDF o bien un EFEP.
- 35    9. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero fluorado sobre el que está injertado el monómero insaturado es un homo- o co-polímero de VDF que contiene al menos 50% en peso de VDF o bien un EFEP.
10. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aglutinante de adhesión es una poliolefina funcionalizada, opcionalmente mezclada con una poliolefina.
- 40    11. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la poliolefina funcionalizada posee funciones capaces de reaccionar con los grupos funcionales injertados en el polímero fluorado cuando la capa C<sub>3</sub> está en contacto directo con la capa C<sub>2</sub>.
12. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliolefina de la capa C<sub>4</sub> y/o de la capa C<sub>6</sub> es un polímero que comprende mayoritariamente restos de etileno y/o propileno.
- 45    13. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la poliolefina es polietileno homo- o co-polímero, polipropileno homo- o co-polímero.
14. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la poliolefina es un PEX.
15. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 a 11 y 12 a 14, que comprende (en orden del interior al exterior del tubo):
  - una capa C<sub>1</sub> de un PVDF homo- o co-polímero;

- una capa C<sub>2</sub> de un PVDF homo- o co-polímero sobre el que se ha injertado por radiación anhídrido maleico;
  - una capa C<sub>3</sub> de aglutinante de adhesión;
  - una capa C<sub>4</sub> de polietileno, preferiblemente de tipo PEX;
  - una capa barrera C<sub>5</sub>;
- 5      • una capa C<sub>6</sub> de polietileno, preferiblemente de tipo PEX.
16. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 15, en el que una capa de aglutinante de adhesión está dispuesta entre C<sub>5</sub> y C<sub>4</sub> y/o entre C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.
17. Tubo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16, en el que las capas se adhieren entre sí en sus respectivas zonas de contacto.
- 10    18. Tubo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 17, en el que el aglutinante de adhesión es una poliolefina funcionalizada que posee grupos funcionales capaces de reaccionar con anhídrido maleico, opcionalmente mezclada con una poliolefina.
19. Tubo multicapa de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la poliolefina funcionalizada posee grupos funcionales epóxido o hidroxilo.
- 15    20. Tubo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 o 19, en el que la poliolefina funcionalizada es un copolímero de etileno, de un epóxido insaturado, por ejemplo metacrilato de glicidilo, y opcionalmente de un acrilato de alquilo.
- 20    21. Tubo multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 6-11, en el que dicha capa C<sub>3</sub> de aglutinante de adhesión es una poliolefina funcionalizada, un copolímero de etileno y de un epóxido insaturado, preferiblemente (met)acrilato de glicidilo, y opcionalmente de un (met)acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y dicha capa C<sub>4</sub> de poliolefina comprende mayoritariamente restos de etileno y/o propileno.
22. Utilización de un tubo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, para el transporte de agua, principalmente agua caliente, productos químicos o un gas.
- 25    23. Utilización de un tubo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, para transportar agua caliente en una calefacción radiante por el suelo (suelo radiante) o para transportar agua caliente hacia un elemento radiante.
24. Utilización de un tubo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en los sistemas de calefacción por radiación.
- 30    25. Utilización de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizada por que el gas es un hidrocarburo gaseoso, nitrógeno, helio, hidrógeno, oxígeno, un gas corrosivo o susceptible de degradar el polietileno o el polipropileno o un refrigerante.
26. Procedimiento de fabricación de un tubo multicapa tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 21, que tiene al menos una capa de PEX de tipo C en el que:
- se coextruyen las diferentes capas del tubo multicapa;
- 35      • y luego, se expone el tubo multicapa así formado a una radiación para reticular la o las capas de polietileno.
27. Sistema de calefacción por radiación que comprende al menos un tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

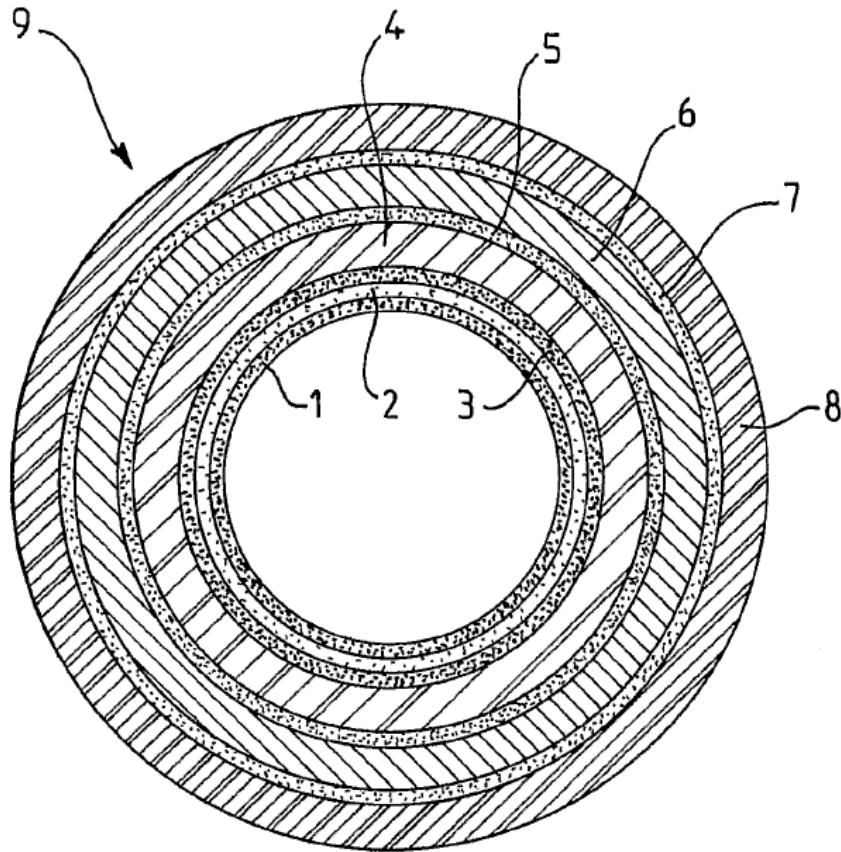


FIG.1