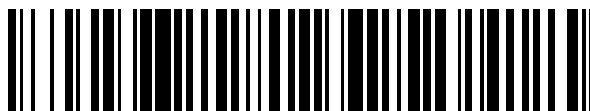


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 574**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 1/08</b>	(2006.01) <b>F02M 37/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/34</b>	(2006.01) <b>B29C 47/00</b>	(2006.01)
<b>B60K 15/01</b>	(2006.01) <b>B29L 23/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 69/02</b>	(2006.01) <b>B29K 23/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/00</b>	(2006.01) <b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 77/06</b>	(2006.01) <b>B29K 79/00</b>	(2006.01)
<b>F16L 11/04</b>	(2006.01) <b>B29C 47/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/22</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2015 PCT/JP2015/075856**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16039445**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2015 E 15839705 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3192650**

54 Título: **Tubo en capas**

30 Prioridad:

**12.09.2014 JP 2014185784**  
**12.09.2014 JP 2014185787**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.06.2019**

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)**  
**1978-96 Oaza Kogushi**  
**Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAMURA, KOJI;**  
**ABE, TAKERU y**  
**FUJII, HIROAKI**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 717 574 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 en capas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un tubo multicapa.

10 **Técnica anterior**

10 En tubos usados para tuberías de automóvil, el material principal de las mismas experimenta un cambio de metal a resina ligera que tiene resistencia al óxido superior en respuesta a las demandas de eliminación de problemas con generación de óxido que durante mucho tiempo han resultado del uso de materiales de deshielo en las carreteras, de la prevención de calentamiento global y de la conservación de energía. Normalmente, los ejemplos de resinas usadas para los tubos de tuberías de automóvil incluyen resinas a base de poliamida, resinas a base de poliéster saturado, resinas a base de poliolefina y resinas basadas en poliuretano termoplásticas; en el caso de tubos de una sola capa que usan estas resinas, el rango de aplicación de las mismas se había limitado debido a deficiencias con respecto a la resistencia térmica, la resistencia química y similares.

20 Además, en los tubos usados para tuberías de automóvil, se transporta gasolina que contiene oxígeno mezclada con alcoholes de bajo punto de ebullición tales como metanol o etanol o éteres tales como etil-t-butil éter (ETBE) a través de estos tubos desde el punto de vista de reducir el consumo de gasolina y potenciar el rendimiento. Además, se han implementado regulaciones de gases de escape estrictas que incluyen prevención de fugas a la atmósfera atribuibles a la difusión de hidrocarburos volátiles y similares a través de las paredes de estos tubos usados para tuberías de automóvil. En respuesta a estas estrictas regulaciones, los tubos de una sola capa, que consisten solo en resina a base de poliamida de uso convencional, y particularmente poliamida 11 o poliamida 12 que demuestran resistencia, tenacidad, resistencia química y flexibilidad superiores, tienen propiedades de barrera inadecuadas para los productos químicos mencionados anteriormente y requieren mejoras, particularmente con respecto a minimizar la permeación de gasolina que contiene alcoholes.

30 Se ha propuesto un método para resolver este problema que usa un tubo multicapa en el que está dispuesta una resina que demuestra una resistencia favorable a la permeación química, tal como un copolímero de etileno/acetato de vinilo saponificado (EVOH), una polimetaxililenadipamida (poliamida MXD6), un poli(tereftalato de butileno) (PBT), un poli(naftalato de etileno) (PEN), un poli(naftalato de butileno) (PBN), un poli(sulfuro de fenileno) (PPS), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (EFEP), un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (TFE-HFP, FEP), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (TFE-HFP-VDF, THV), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE-HFP-VDF-PAVE), un copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE-PAVE, PFA), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE-HFP-PAVE), o un copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CTFE-PAVE-TFE, CPT) (véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5554425).

45 Entre estas resinas, un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH) tiene resistencia superior a la permeación química y resistencia superior a la permeación de gasolina en particular. Por ejemplo, se ha propuesto una tubería de combustible que se compone de una capa más exterior que consiste en poliamida 12, una capa de adhesivo que consiste en poliolefina modificada, una capa exterior que consiste en poliamida 6, una capa intermedia que consiste en copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH), y una capa más interior que consiste en poliamida 6 (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa no examinada n.º H3-177683). Sin embargo, en esta tubería de combustible, en el caso de usar poliamida 6 para la capa más interior, la resistencia a gasolina ácida formada por la oxidación de gasolina (resistencia al combustible deteriorado) y la resistencia a óxido de calcio (resistencia química) son inferiores. Además, se ha propuesto un producto compuesto multicapa que se compone de una capa más exterior que consiste en poliamida 12, una capa de adhesivo que consiste en al menos un tipo de material seleccionado del grupo que consiste en copolímero de poliamida 6/12, copolímero de poliamida 12/6, poliamida 6/12, poliamida 6/10 y una mezcla de poliamida 12, poliamida 6 y un agente de compatibilización, una capa intermedia que consiste en copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH), y una capa más interior que consiste en poliamida 6 o poliamida 12 (véase, por ejemplo, la traducción japonesa de la publicación de solicitud internacional PCT n.º 2003-535717 o de la publicación de patente japonesa no examinada n.º 2003-021276). De manera similar, se ha propuesto un producto compuesto multicapa que se compone de una capa más exterior que consiste en poliamida 12, una capa de adhesivo que consiste en una mezcla de poliamida 6, poliamida 12 y copolímero de poliamina-poliamida, una capa intermedia que consiste en copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH), y una capa más interior que consiste en poliamida 6 o poliamida 12 (véase, por ejemplo, publicación de patente japonesa no examinada n.º 2002-210904). Esta tecnología propone que tener un copolímero de poliamida que tenga una razón de composición específica o una mezcla que consista en poliamida 6, poliamida 12 y un agente de compatibilización como capa de adhesivo interpuesta entre tanto poliamida 12 como copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado.

Además, se ha propuesto un tubo multicapa en el que está dispuesta una resina a base de flúor en la capa interior, un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado sobre el exterior del mismo, y politereftalamida (PPA) en la capa exterior (véase, por ejemplo, la patente estadounidense n. ° 2010-0035116).

Además, se ha propuesto un tubo multicapa para la transferencia de fluidos que comprende una poliamida exterior, una capa de EVOH, una capa de copoliamida y una capa de poliamida interior en este orden en dirección radial desde dentro hacia fuera (documento de patente 7). Además, se ha propuesto un tubo multicapa que comprende al menos tres capas: una capa de poliamida 11 y/o poliamida 12, una capa de poliamida semiaromática que incluye una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diamina y una capa de polímero que contiene flúor, que puede usarse para la transferencia de combustible (documento de patente 8). También se ha propuesto una estructura multicapa para almacenar o transportar fluidos que comprende al menos dos capas: una capa interior que comprende un polímero y que no comprende nada de cobre y una capa exterior que comprende un polímero y un estabilizador a base de cobre (documento de patente 9). Además, se ha propuesto un tubo laminado para las tuberías de vehículos a motor que contiene 4 o más capas: una capa de poliamida alifática, una capa de policetona alifática o un copolímero de etileno-acetato de vinilo, una capa de poliamida semiaromática y una capa de poliamida 6/12 (documento de patente 10).

### Documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente 1: patente estadounidense n. ° 5554425

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa no examinada n. ° H3-177683

Documento de patente 3: traducción japonesa de la publicación de solicitud internacional PCT n. ° 2003-535717

Documento de patente 4: publicación de patente japonesa no examinada n. ° 2003-021276

Documento de patente 5: publicación de patente japonesa no examinada n. ° 2002-210904

Documento de patente 6: patente estadounidense n. ° 2010-0035116

Documento de patente 7: solicitud de patente estadounidense n. ° 2005-037170

Documento de patente 8: solicitud de patente estadounidense n. ° 2007-148389

Documento de patente 9: solicitud de patente estadounidense n. ° 2009-269532

Documento de patente 10: solicitud de patente japonesa n. ° 2015-104830

### Divulgación de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

Sin embargo, en el caso de usar poliamida 6 para la capa más interior, los problemas que consisten en resistencia al combustible deteriorado, resistencia a cloruro de zinc y resistencia a cloruro de calcio siguen sin resolverse. Además, en el caso de usar poliamida 12 para la capa más interior de una tubería de combustible, componentes de bajo peso molecular tales como monómeros u oligómeros, aditivos o plastificantes y similares eluyen en gasolina que contiene alcohol debido al contacto con la gasolina que contiene alcohol, y estos acaban precipitando a temperaturas normales. Por consiguiente, existe una preocupación sobre el bloqueo dentro de tubos usados para tuberías, filtros y boquillas de automóvil y otros componentes de tubería de combustible.

Además, el tubo multicapa mencionado anteriormente está comprendido por una capa de adhesivo que consiste en copolímero de poliamida 6/12, copolímero de poliamida 12/6, poliamida 612, poliamida 610 o una mezcla de poliamida 12, poliamida 6 y un agente de compatibilización entre una capa que se compone de una poliamida alifática y una capa que se compone de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, y demuestra adhesión entre capas inicial adecuada. Por otro lado, estos tubos multicapa se procesan normalmente para dar tubos que tengan una conformación deseada en un estado de someterse a tensión de flexión debido a restricciones en la disposición o absorción de desplazamiento durante una colisión. En ese momento, aunque el tubo se calienta dentro de un intervalo desde la temperatura de transición vítrea hasta el punto de fusión de los materiales constituyentes con el fin de facilitar el procesamiento térmico, a menos que el tubo tenga adhesión entre capas adecuada tras el tratamiento térmico, la capa más interior se separa cuando se inserta en una junta, puede producirse el bloqueo de la tubería, o la capa más exterior puede separarse, dando como resultado de ese modo el problema de que el tubo ya no tenga el rendimiento inherente de un tubo con respecto a resistencia a la presión, fuerza de estiramiento y

similares. Por consiguiente, todavía pueden hacerse mejoras con respecto a la adhesión entre capas tras el tratamiento térmico (durabilidad de la adhesión entre capas).

Además, aunque los tubos multicapa que tienen un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH) presentan resistencia a la permeabilidad superior con respecto a gasolina que contiene alcohol a baja concentración, tienen insuficiente resistencia a la permeabilidad con respecto a gasolina que contiene alcohol muy concentrada, y por tanto, se desea una mejora adicional. Como medio para resolver estos problemas, la patente estadounidense n.º 2010-0035116 propone un tubo multicapa en el que está dispuesta una resina a base de flúor en la capa interior, un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado sobre el exterior del mismo, y politereftalamida (PPA) en la capa exterior. Sin embargo, no hay divulgación de datos técnicos específicos o sugerencias técnicas respecto al rendimiento básico del tubo en cuanto a adhesión entre capas o resistencia al impacto a baja temperatura.

Considerando lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un tubo multicapa que tiene impermeabilidad química, adhesión entre capas y durabilidad superiores del mismo, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de llevar a cabo amplios estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que un tubo multicapa que tiene una capa que contiene una poliamida alifática (tal como poliamida 11 o poliamida 12), una capa que contiene una composición de poliamida 6 o una composición de poliamida 6/66/12, una capa que contiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, y una capa que contiene una composición de poliamida semiaromática que tiene una estructura específica demuestra propiedades superiores tales como impermeabilidad química, adhesión entre capas y durabilidad del mismo, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros.

Concretamente, una realización de la presente invención es un tubo multicapa que comprende al menos cuatro capas, que tiene una capa (a), una capa (b), una capa (c) y una capa (d); en el que,

la capa (a) contiene una poliamida alifática (A),

la capa (b) contiene una composición de poliamida 6 (B1) y/o una composición de poliamida 6/66/12 (B2),

la capa (c) contiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C), y

la capa (d) contiene una composición de poliamida semiaromática (D1) o una composición de poliamida semiaromática (D2); y,

la poliamida alifática (A) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilendecanamida (poliamida 66), polihexametilendecanamida (poliamida 610), polihexametilendodecanamida (poliamida 612), polidecametilendecanamida (poliamida 1010), polidecametilendodecanamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecanamida (poliamida 1212), y/o un copolímero que usa una pluralidad de tipos de monómeros de materia prima que los forman,

la composición de poliamida 6 (B1) contiene del 50 % en masa al 98 % en masa de policaproamida (poliamida 6), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos tal como se mide conforme a la norma ISO 178,

la composición de poliamida 6/66/12 (B2) contiene del 50 % en masa al 98 % en masa de una mezcla de poliamida que contiene poliamida 6/66/12 y al menos un tipo de poliamida seleccionada del grupo que consiste en polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecanamida (poliamida 612), polinonametilendecanamida (poliamida 910), polinonametilendodecanamida (poliamida 912), polidecametilendecanamida (poliamida 1010), polidecametilendodecanamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecanamida (poliamida 1212), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos tal como se mide conforme a la norma ISO 178,

el contenido en etileno del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C) es del 15 % en moles al 60 % en moles y el grado de saponificación es del 90 % en moles o más,

la composición de poliamida semiaromática (D1) contiene una poliamida semiaromática (d1), y la poliamida semiaromática (d1) tiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de diamina alifática que tiene de 9 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de diamina, y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o de una unidad de

ácido naftalenodicarboxílico basándose en el número total de unidades de ácido carboxílico, la composición de poliamida semiaromática (D2) contiene una poliamida semiaromática (d2), y la poliamida semiaromática (d2) tiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de xililendiamina y/o de una unidad de bis(aminometil)naftaleno basándose en el número total de unidades de diamina y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico,

en el que la capa (a) está dispuesta en la capa más exterior, la capa (c) está dispuesta entre la capa (a) y la capa (d), y la capa (b) está dispuesta sobre al menos un lado que entra en contacto con la capa (c).

Lo siguiente indica realizaciones preferidas del tubo multicapa. Puede combinarse una pluralidad de realizaciones preferidas.

[1] Un tubo multicapa, en el que, en la composición de poliamida 6/66/12 (B2), la razón másica del número total de unidades de caproamida y unidades de hexametilenadipamida con respecto al número de unidades de dodecanamida es del 81:19 por ciento en masa al 95:5 por ciento en masa basándose en el 100 % en masa del número total de unidades de caproamida, unidades de hexametilenadipamida y unidades de dodecanamida.

[2] Un tubo multicapa, en el que una capa eléctricamente conductora que comprende la composición de poliamida semiaromática (D) que contiene una carga eléctricamente conductora está dispuesta en la capa más interior del tubo multicapa.

[3] Un tubo multicapa que tiene además una capa (e), en el que la capa (e) contiene un polímero que contiene flúor (E) en el que un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino se introduce en la cadena molecular del mismo en el que la capa (a) está dispuesta en la capa más exterior, y la capa (c) y la capa (d) están dispuestas entre la capa (a) y la capa (e).

[4] Un tubo multicapa, en el que una capa eléctricamente conductora que comprende una composición de polímero que contiene flúor que contiene una carga eléctricamente conductora está dispuesta en la capa más interior del tubo multicapa.

Efectos de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse un tubo multicapa que demuestra impermeabilidad química, adhesión entre capas y durabilidad superiores del mismo, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

En la presente descripción, en el caso de que una pluralidad de sustancias correspondientes a cada componente estén presentes en una composición, la cantidad de cada componente en la composición se refiere a la cantidad total de la pluralidad de sustancias presente en la composición a menos que se indique específicamente lo contrario.

Como resultado de tener una capa que contiene una poliamida alifática, una capa que contiene una composición de poliamida 6 o una composición de poliamida 6/66/12, una capa que contiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, y una capa que contiene una composición de poliamida semiaromática que contiene una poliamida semiaromática que tiene una estructura específica, el tubo multicapa según la presente realización realiza tanto adhesión entre capas como impermeabilidad química, y demuestra resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros superiores. En particular, el tubo multicapa de la presente realización es preferible para su uso como un tubo de combustible puesto que es capaz de cumplir con regulaciones ambientales estrictas inhibiendo hidrocarburos mezclados con alcohol que se evaporan al pasar a través de la pared del tubo. Además, existe escasa disminución en la fuerza adhesiva entre capas incluso después del tratamiento térmico o habiéndose puesto en contacto o sumergido en combustible durante un largo periodo de tiempo, demostrando de ese modo durabilidad de la adhesión superior entre capas. Por consiguiente, el tubo multicapa según la presente realización puede usarse en una amplia variedad de entornos, demuestra una alta fiabilidad y tiene un valor de utilidad extremadamente alto.

#### 1. Capa (a)

La capa (a) del tubo multicapa contiene una poliamida alifática (A).

[Poliamida alifática (A)]

La poliamida alifática (A) tiene enlaces amida (-CONH-) en la cadena principal de la misma, y se obtiene mediante polimerización o copolimerización según un método conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida usando como materias primas unidades estructurales de poliamida

alifática en forma de una lactama, ácido aminocarboxílico, diamina alifática o ácido dicarboxílico alifático. Sin embargo, la poliamida alifática (A) no contiene policaproamida (poliamida 6) o poli(caproamida/hexametilenadipamida/dodecanamida) (poliamida 6/66/12) y es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o un copolímero que usa una pluralidad de tipos de monómeros de materia prima que los forman, que es preferible desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente diversas propiedades tales como propiedades mecánicas o resistencia térmica del tubo multicapa resultante, economía y disponibilidad.

Los ejemplos de lactamas incluyen enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama,  $\alpha$ -pirrolidona y  $\alpha$ -piperidona. Los ejemplos de ácidos aminocarboxílicos incluyen ácido 7-aminoheptanoico, ácido 9-aminononaico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de diaminas alifáticas incluyen 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 1,19-nonadecanodiamina, 1,20-eicosanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina y 5-metil-1,9-nonanodiamina. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y ácido eicosanodioico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de dispositivos usados para producir la poliamida alifática (A) incluyen dispositivos de producción de poliamida conocidos tales como reactores de tipo discontinuo, reactores continuos de un solo tanque y/o de múltiples tanques, reactores continuos tubulares y extrusoras de reacción de amasado tales como extrusoras de amasado de un solo husillo o extrusoras de amasado de doble husillo. Puede usarse un método de polimerización conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida para el método de polimerización, y puede llevarse a cabo la polimerización repitiendo operaciones a presión normal, presión reducida y presión aumentada. Estos métodos de polimerización pueden usarse solos o usarse adecuadamente en combinación.

Además, la viscosidad relativa de la poliamida alifática (A) tal como se mide conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones del 96 % de ácido sulfúrico, una concentración de polímero del 1 % y 25°C es preferiblemente de 1,5 a 5,0 y más preferiblemente de 2,0 a 4,5 desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar procesabilidad preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo de viscosidad adecuado cuando se funde.

La poliamida alifática (A) satisface preferiblemente la relación  $[A]>[B]+5$ , satisface más preferiblemente la relación  $[A]>[B]+10$ , e incluso satisface más preferiblemente la relación  $[A]>[B]+15$ , desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la adhesión entre capas del tubo multicapa y la durabilidad del mismo cuando la concentración de los grupos aminoterminales por g de la poliamida se define como [A] ( $\mu\text{eq/g}$ ) y la concentración de los grupos carboxiloterminales por g de la poliamida se define como [B] ( $\mu\text{eq/g}$ ) (que también va a denominarse poliamida alifática modificada terminal).

Además, es preferible que  $[A]>20$ , y más preferible que  $30<[A]<120$ , desde los puntos de vista de estabilidad del fundido de la poliamida e inhibición de la formación de materiales gelatinosos.

Además, la concentración de grupos aminoterminales [A] ( $\mu\text{eq/g}$ ) puede medirse disolviendo la poliamida en una disolución mixta de fenol y metanol y valorando con ácido clorhídrico 0,05 N. La concentración de grupos carboxiloterminales [B1] ( $\mu\text{eq/g}$ ) puede medirse disolviendo la poliamida en alcohol bencílico y valorando con una disolución de hidróxido de sodio 0,05 N.

La poliamida alifática modificada terminal se produce polimerizando o copolimerizando las materias primas de poliamida mencionadas anteriormente en presencia de una amina usando un método conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida. Alternativamente, se produce poliamida alifática modificada terminal mediante amasado en estado fundido en presencia de una amina tras la polimerización. De esta manera, aunque puede añadirse una amina en una fase arbitraria durante la polimerización o en una fase arbitraria durante el amasado en estado fundido tras la polimerización, cuando se considera la adhesión entre capas del tubo multicapa, la amina se añade preferiblemente en una fase arbitraria

durante la polimerización.

Los ejemplos de las aminas mencionadas anteriormente incluyen monoaminas, diaminas, triaminas y poliaminas. Además, pueden añadirse ácidos carboxílicos tales como ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos según sea necesario además de las aminas siempre que no den como resultado una desviación de los intervalos de las condiciones de concentración del grupo terminal descritos anteriormente. Estas aminas y ácidos carboxílicos pueden añadirse simultáneamente o por separado. Además, pueden usarse un tipo o dos o más tipos de las aminas y ácidos carboxílicos ejemplificados a continuación.

Los ejemplos específicos de monoaminas añadidas incluyen monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecilenamina, eicosilamina o docosilamina, monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina o metilciclohexilamina, monoaminas aromáticas tales como bencilamina o  $\beta$ -fenilmetilamina, aminas secundarias simétricas tales como N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-dipropilamina, N,N-dibutilamina, N,N-dihexilamina o N,N-dioctilamina, y aminas secundarias mixtas tales como N-metil-N-etilamina, N-metil-N-butilamina, N-metil-N-dodecilamina, N-metil-N-octadecilamina, N-etil-N-hexadecilamina, N-etil-N-octadecilamina, N-propil-N-hexadecilamina o N-propil-N-bencilamina. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos específicos de diaminas añadidas incluyen diaminas alifáticas tales como 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina o 5-metil-1,9-nonanodiamina, diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexil)propano, 5-amino-2,2,4-trimetil-1-ciclopentanometilamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, bis(aminopropil)piperazina, bis(aminoetil)piperazina, 2,5-bis(aminometil)norborno, 2,6-bis(aminometil)norborno, 3,8-bis(aminometil)triclodecano o 4,9-bis(aminometil)triclodecano, y diaminas aromáticas tales como m-xililendiamina o p-xililendiamina. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos específicos de triaminas añadidas incluyen 1,2,3-triaminopropano, 1,2,3-triamino-2-metilpropano, 1,2,4-triaminobutano, 1,2,3,4-tetraminobutano, 1,3,5-tetraminociclohexano, 1,2,4-triaminociclohexano, 1,2,3-triaminociclohexano, 1,2,4,5-tetraminociclohexano, 1,3,5-triaminobenceno, 1,2,4-triaminobenceno, 1,2,3-triaminobenceno, 1,2,4,5-tetraminobenceno, 1,2,4-triaminonaftaleno, 2,5,7-triaminonaftaleno, 2,4,6-triaminopiridina, 1,2,7,8-tetraminonaftaleno y 1,4,5,8-tetraminonaftaleno. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Sólo se requiere que las poliaminas añadidas sean compuestos que tengan una pluralidad de grupos amino primarios ( $-NH_2$ ) y/o grupos amino secundarios ( $-NH-$ ), y los ejemplos de los mismos incluyen polialquileniminas, polialquilenpoliaminas, polivinilaminas y polialilaminas. Los grupos amino dotados con un hidrógeno activo actúan como sitios reactivos de poliaminas.

Se producen polialquileniminas mediante un método en el que una alquilenimina tal como etilenimina o propilenimina se somete a polimerización iónica, o un método en el que una alquioxazolina se polimeriza seguido por hidrolizar parcialmente o hidrolizar completamente el polímero. Los ejemplos de polialquilenpoliaminas incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, pentaetilenhexamina y productos de reacción de etilendiamina y un compuesto polifuncional. Se obtienen polivinilaminas, por ejemplo, polimerizando N-vinilformamida para obtener poli(N-vinilformamida) seguido de la hidrolización parcial o de la hidrolización completa del polímero con un ácido tal como ácido clorhídrico. Las polialilaminas se obtienen normalmente polimerizando un clorhidrato de un monómero de alilamina seguido de la eliminación del ácido clorhídrico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles las polialquileniminas.

Los ejemplos de polialquileniminas incluyen homopolímeros y copolímeros obtenidos polimerizando un tipo o dos o más tipos de alquileniminas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenimina, propilenimina, 1,2-butilenimina, 2,3-butilenimina o 1,1-dimetiletilenimina usando un método ordinario. Entre estas, es más preferible la polietilenimina. Las polialquileniminas pueden ser cualquiera de una polialquilenimina ramificada que comprenda una amina primaria, una amina secundaria y una amina terciaria obtenida usando una alquilenimina como materia prima y sometiendo a polimerización de apertura de anillo, una polialquilenimina lineal que comprenda sólo una amina primaria y una amina secundaria obtenidas usando una alquioxazolina como materia prima y sometiendo a polimerización, o una polialquilenimina que tenga una estructura reticulada tridimensional. Además, la polialquilenimina también puede contener etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilendiamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropiletilendiamina o bis(aminopropiletilendiamina) y similares. Además de un grupo amino terciario, las polialquileniminas normalmente tienen un grupo amino primario o un grupo amino secundario (grupo imino) que tiene un átomo de hidrógeno activo que se deriva de la reactividad de átomos de hidrógeno activos en el átomo de nitrógeno contenido en el mismo.

No hay limitaciones particulares sobre el número de átomos de nitrógeno en la polialquilenimina, y el número de átomos de nitrógeno es preferiblemente de 4 a 3.000, más preferiblemente de 8 a 1.500, e incluso más preferiblemente de 11 a 500. Además, el peso molecular promedio en número de la polialquilenimina es preferiblemente de 100 a 20.000, más preferiblemente de 200 a 10.000, e incluso más preferiblemente de 500 a 8.000.

Por otro lado, los ejemplos de ácidos carboxílicos añadidos incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido pelargónico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido aráquico, ácido behénico o ácido erúico, ácidos monocarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanocarboxílico o ácido metilciclohexanocarboxílico, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido tolúico, ácido etilbenzoico o ácido fenilacético, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido hexadecenodioico, ácido octadecanodioico, ácido octadecenodioico, ácido eicosanodioico, ácido eicosendioico, ácido docosanodioico, ácido diglicólico, ácido 2,2,4-trimetiladípico o ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido norbornanodicarboxílico, ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido m-xililenodicarboxílico, ácido p-xililenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, y ácidos tricarboxílicos tales como ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,2,6-hexanotricarboxílico, ácido 1,3,6-hexanotricarboxílico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico o ácido trimésico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

La cantidad de amina añadida usada se determina adecuadamente mediante un método conocido considerando la concentración del grupo amino terminal, la concentración del grupo carboxilo terminal y la viscosidad relativa de la poliamida alifática modificada terminal que va a producirse. Normalmente, la cantidad de amina añadida por mol de materia prima de poliamida (1 mol de monómero o una unidad de monómero que compone una unidad de repetición) es preferiblemente de 0,5 meq/mol a 20 meq/mol y más preferiblemente de 1,0 meq/mol a 10 meq/mol desde los puntos de vista de obtener reactividad adecuada y facilitar la producción de poliamida que tiene una viscosidad deseada (un equivalente (eq) de un grupo amino es la cantidad de grupo amino que forma un grupo amida haciendo reaccionar a una razón 1:1 con un grupo carboxilo).

En la poliamida alifática modificada terminal, se añade preferiblemente una diamina y/o una poliamina entre los ejemplos de aminas mencionados anteriormente durante la polimerización para satisfacer las condiciones de concentración del grupo terminal, y al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en diaminas alifáticas, diaminas alicíclicas y polialquileniminas se añade más preferiblemente desde el punto de vista de inhibir la gelificación.

Además, la poliamida alifática modificada terminal es preferiblemente también una mezcla de poliamida que se compone de dos o más tipos de poliamidas que tienen diferentes concentraciones del grupo terminal siempre que se satisfagan las concentraciones mencionadas anteriormente del grupo terminal. En este caso, la concentración del grupo amino terminal y la concentración del grupo carboxilo terminal de la mezcla de poliamida se determinan mediante la concentración de grupos aminoterminales y la concentración de grupos carboxiloterminales de la poliamida que componen la mezcla junto con las razones de combinación de los mismos.

Un plastificante descrito en las secciones sobre la composición de poliamida 6 (B1) o la composición de poliamida 6/66/12 que va a describirse posteriormente se añade preferiblemente para mejorar la flexibilidad de la poliamida alifática (A).

El contenido de plastificante es preferiblemente de 1 parte en masa a 30 partes en masa y más preferiblemente de 2 partes en masa a 20 partes en masa basándose en 100 partes en masa de la poliamida alifática (A) desde el punto de vista de garantizar adecuadamente la flexibilidad y la resistencia al impacto a baja temperatura del tubo multicapa.

Además, se añade preferiblemente un modificador del impacto para mejorar la resistencia al impacto a baja temperatura de la poliamida alifática (A), y se añade más preferiblemente un polímero de olefina que tiene un módulo elástico de flexión medido conforme a la norma ISO 178 de 500 MPa o menos tal como se describe en las secciones sobre la composición de poliamida 6 (B1) o la composición de poliamida 6/66/12 (B2) que va a describirse posteriormente. El efecto de mejorar la resistencia al impacto puede ser inadecuado si el módulo elástico de flexión supera este valor.

El contenido de modificador del impacto es preferiblemente de 1 parte en masa a 35 partes en masa y más preferiblemente de 3 partes en masa a 25 partes en masa basándose en 100 partes en masa de la poliamida alifática (A) desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la resistencia mecánica y la resistencia al



impacto a baja temperatura del tubo multicapa.

La poliamida alifática (A) también puede ser una mezcla de los homopolímeros mencionados anteriormente, una mezcla de los copolímeros mencionados anteriormente o una mezcla de homopolímero y copolímero, o puede ser una mezcla con otra resina a base de poliamida u otra resina termoplástica. El contenido de la poliamida alifática (A) en la mezcla es preferiblemente del 60 % en masa o más y más preferiblemente del 80 % en masa o más.

Los ejemplos de otras resinas a base de poliamida incluyen poli(meta-xililenadipamida) (poliamida MXD6), poli(metaxililentereftalamida) (poliamida MXDT), poli(meta-xililenoisofotalamida) (poliamida MXDI), poli(meta-xililhexahidrotereftalamida) (poliamida MXDT(H)), poli(meta-xililenoisofotalamida) (poliamida MXDN), poli(para-xililenadipamida) (poliamida PXD6), poli(para-xililentereftalamida) (poliamida PXDT), poli(para-xililenoisofotalamida) (poliamida PXDI), poli(para-xililhexahidrotereftalamida) (poliamida PXDT(H)), poli(para-xililenoisofotalamida) (poliamida PXDN), poli(para-fenilentereftalamida) (poliamida PPTA), poli(para-fenilenoisofotalamida) (poliamida PPIA), poli(meta-fenilentereftalamida) (poliamida PMTA), poli(meta-fenilenoisofotalamida) (poliamida PMIA), poli(2,6-naftalendimetilenadipamida) (poliamida 2,6-BAN6), poli(2,6-naftalendimetilentereftalamida) (poliamida 2,6-BANT), poli(2,6-naftalendimetilenoisofotalamida) (poliamida 2,6-BANI), poli(2,6-naftalendimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 2,6-BANT(H)), poli(2,6-naftalendimetilenoisofotalamida) (poliamida 2,6-BANN), poli(1,3-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,3-BAC6), poli(1,3-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,3-BAC8), poli(1,3-ciclohexanodimetilenzelamida) (poliamida 1,3-BAC9), poli(1,3-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,3-BAC10), poli(1,3-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,3-BAC12), poli(1,3-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,3-BACT), poli(1,3-ciclohexanodimetilenoisofotalamida) (poliamida 1,3-BACI), poli(1,3-ciclohexanodimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,3-BACT(H)), poli(1,3-ciclohexanodimetilenoisofotalamida) (poliamida 1,3-BACN), poli(1,4-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,4-BAC6), poli(1,4-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,4-BAC8), poli(1,4-ciclohexanodimetilenzelamida) (poliamida 1,4-BAC9), poli(1,4-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,4-BAC10), poli(1,4-ciclohexanodimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,4-BAC12), poli(1,4-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,4-BACT), poli(1,4-ciclohexanodimetilenoisofotalamida) (poliamida 1,4-BACI), poli(1,4-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,4-BACT(H)), poli(1,4-ciclohexanodimetilenoisofotalamida) (poliamida 1,4-BACN), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACM6), poli(4,4'-metilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACM8), poli(4,4'-metilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACM9), poli(4,4'-metilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACM10), poli(4,4'-metilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACM12), poli(4,4'-metilbisciclohexilentetradecamida) (poliamida PACM14), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACM16), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACM18), poli(4,4'-metilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACMI), poli(4,4'-metilbisciclohexilhexahidrotereftalamida) (poliamida PACMT(H)), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACMN), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)adipamida) (poliamida MACM6), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)suberamida) (poliamida MACM8), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)zelamida) (poliamida MACM9), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)sebacamida) (poliamida MACM10), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)dodecamida) (poliamida MACM12), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)tetradecamida) (poliamida MACM14), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)hexadecamida) (poliamida MACM16), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)octadecamida) (poliamida MACM18), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)tereftalamida) (poliamida MACMT), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)isofotalamida) (poliamida MACMI), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)hexahidrotereftalamida) (poliamida MACMT(H)), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)naftalamida) (poliamida MACMN), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACP6), poli(4,4'-propilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACP8), poli(4,4'-propilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACP9), poli(4,4'-propilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACP10), poli(4,4'-propilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACP12), poli(4,4'-propilbisciclohexilentetradecamida) (poliamida PACP14), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACP16), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACP18), poli(4,4'-propilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACPT), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACPI), poli(4,4'-propilbisciclohexilhexahidrotereftalamida) (poliamida PACPT(H)), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoisofotalamida) (poliamida PACPN), poli(isoformona-adipamida) (poliamida IPD6), poli(isoformona-suberamida) (poliamida IPD8), poli(isoformona-azelamida) (poliamida IPD9), poli(isoformona-sebacamida) (poliamida IPD10), poli(isoformona-dodecamida) (poliamida IPD12), poli(isoformona-tereftalamida) (poliamida IPDT), poli(isoformona-isofotalamida) (poliamida IPDI), poli(isoformona-hexahidrotereftalamida) (poliamida IPDT(H)), poli(isoformona-naftalamida) (poliamida IPDN), poli(tetrametilentereftalamida) (poliamida 4T), poli(tetrametilenoisofotalamida) (poliamida 4I), poli(tetrametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 4T(H)), poli(tetrametilenoisofotalamida) (poliamida 4N), poli(pentametilentereftalamida) (poliamida 5T), poli(pentametilenoisofotalamida) (poliamida 5I), poli(pentametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 5T(H)), poli(pentametilenoisofotalamida) (poliamida 5N), poli(hexametilentereftalamida) (poliamida 6T), poli(hexametilenoisofotalamida) (poliamida 6I), poli(hexametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 6T(H)), poli(hexametilenoisofotalamida) (poliamida 6N), poli(2-metilpentametilentereftalamida) (poliamida M5T), poli(2-metilpentametilenoisofotalamida) (poliamida M5I), poli(2-metilpentametilhexahidrotereftalamida) (poliamida M5T(H)), poli(2-metilpentametilenoisofotalamida) (poliamida M5N), poli(nonametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 9T(H)), poli(2-metiloctametilhexahidrotereftalamida) (poliamida M8T(H)), poli(trimetilhexametilenoisofotalamida) (poliamida TMHI), poli(trimetilhexametilhexahidrotereftalamida)

(poliamida TMHT(H)), poli(decametilenisofalamida) (poliamida 10I), poli(decametilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 10T(H)), poli(undecametilenisofalamida) (poliamida 11I), poli(undecametilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 11T(H)), poli(dodecametilenisofalamida) (poliamida 12I), poli(dodecametilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 12T(H)) y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de estas materias primas de poliamida. Pueden usarse un tipo de dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de otras resinas termoplásticas que pueden mezclarse incluyen resinas a base de poliolefina tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), polibuteno (PB), polimetilpenteno (TPX), copolímero de etileno-propileno (EPR), copolímero de etileno-buteno (EBR), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA), copolímero de acrilato de etilometilo (EMA), copolímero de etileno-metacrilato de metilo (EMMA) o copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), resinas a base de poliestireno tales como poliestireno (PS), poliestireno sindiotáctico (SPS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno (MS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno-polibutadieno (MBS), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de estireno-isopreno (SIR), copolímero de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), las resinas mencionadas anteriormente a base de poliolefina o resinas a base de poliestireno que contienen un grupo funcional tal como un grupo carboxilo o sal del mismo, grupo de anhídrido de ácido o grupo epoxilo, resinas a base de poliéster tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT), tereftalato de polietileno (PET), poli(isoftalato de etileno) (PEI), copolímero de poli(tereftalato de etileno-isoftalato de etileno) (PET/PEI), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de ciclohexan-dimetileno) (PCT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(naftalato de buteno) (PBN), poliarilato (PAR), poliéster de cristal líquido (LCP), ácido poliláctico (PLA) o ácido poliglicólico (PGA), resinas a base de poliéter tales como poliacetato (POM) o polifenilén éter (PPO), resinas a base de polisulfona tales como polisulfona (PSU), poliéter sulfona (PESU) o polifenilsulfona (PPSU), resinas a base de polioéter tales como poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o polioéter sulfona (PTES), resinas a base de policetona tales como policetona (PK), poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter éter cetona (PEEEK), poliéter éter cetona cetona (PEEKK), poliéter cetona cetona (PEKKK) o poliéter cetona éter cetona cetona (PEKEKK), resinas a base de polinitrilo tales como poli(acrilonitrilo) (PAN), polimetacrilonitrilo, copolímero de acrilonitrilo-estireno (AS), copolímero de metacrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), resinas a base de polimetacrilato tales como polimetacrilato de metilo (PMMA) o metacrilato de polietileno (PEMA), resinas a base de polivinilo tales como poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno o copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo, resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas a base de policarbonato tales como policarbonato (PC), resinas a base de polimida tales como polimida termoplástica (TPI), poliéter imida, poliéster imida, poliamida imida (PAI) o poliéster amida imida, resinas basadas en poliuretano termoplásticas, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéster, y según el caso, resinas a base de flúor tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), politetrafluoroetileno (PTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-etileno (ETFE), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (THV), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter) (PFA), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter) o copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CPT). Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Además, también puede añadirse un antioxidante, un termoestabilizante, un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un lubricante, una carga inorgánica, un agente antiestático, un retardante de la llama, un promotor de la cristalización o un colorante y similares a la poliamida alifática (A) según sea necesario.

## 2. Capa (b)

La capa (b) del tubo multicapa contiene una composición de poliamida 6 (B1) y/o una composición de poliamida 6/66/12 (B2).

[Composición de poliamida 6 (B1), composición de poliamida 6/66/12 (B2)]

La composición de poliamida 6 (B1) comprende del 50 % en masa al 98 % en masa de policaproamida (poliamida 6), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión tal como se mide conforme a la norma ISO 178 de 500 MPa o menos (que también va a denominarse composición de poliamida 6 (B1)).

La policaproamida (poliamida 6) es una poliamida que tiene unidades de caproamida representadas por la fórmula (-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-) <sub>n</sub> que tiene enlaces amida (-CONH-) en la cadena principal de la misma (que también va a denominarse poliamida 6).

La composición de poliamida 6/66/12 (B2) comprende del 50 % en masa al 98 % en masa de una mezcla de poliamida que contiene poli(caproamida/hexametilenadipamida/dodecanamida) (poliamida 6/66/12) y al menos un tipo de poliamida seleccionada del grupo que consiste en polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos tal como se mide conforme a la norma ISO 178.

La poli(caproamida/hexametilenadipamida/dodecanamida) (poliamida 6/66/12) es un copolímero de poliamida que tiene unidades de caproamida representadas por la fórmula  $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-)_n$ , unidades de hexametilenadipamida representadas por la fórmula  $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$ , y unidades de dodecanamida representadas por la fórmula  $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-)_n$  que tiene enlaces amida  $(-\text{CONH}-)$  en la cadena principal de la misma (que también va a denominarse poliamida 6/66/12). La poliamida 6/66/12 puede obtenerse copolimerizando ácido 6-aminocaproico y/o caprolactama, hexametilendiamina, una sal de ácido adípico y ácido 12-aminododecanoico y/o dodecalactama.

En la poliamida 6/66/12, la razón másica del número total de unidades de caproamida y unidades de hexametilenadipamida con respecto al número de unidades de dodecanamida es preferiblemente del 81:19 por ciento en masa al 95:5 por ciento en masa, y más preferiblemente del 83:17 por ciento en masa al 92:8 por ciento en masa basándose en el 100 % en masa del número total de unidades de caproamida, unidades de hexametilenadipamida y unidades de dodecanamida desde los puntos de vista de garantizar adhesión entre capas adecuada y durabilidad de las mismas del tubo multicapa.

En la poliamida 6/66/12, la razón másica de unidades de caproamida con respecto a unidades de hexametilenadipamida es preferiblemente del 80:20 por ciento en masa al 95:5 por ciento en masa, y más preferiblemente del 82:18 por ciento en masa al 93:7 por ciento en masa, basándose en el 100 % en masa del número total de unidades de caproamida y unidades de hexametilenadipamida desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la resistencia térmica del tubo multicapa y la estabilidad de procesamiento durante la coextrusión con el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C).

La composición de poliamida 6/66/12 (B2) comprende una mezcla de poliamida que contiene poliamida 6/66/12 y al menos un tipo de poliamida seleccionada del grupo que consiste en polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212) (que también va a denominarse mezcla de poliamida).

Poli-hexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendodecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212) son poliamidas alifáticas de cadena larga (que también van a denominarse poliamidas alifáticas de cadena larga) y, entre estas, son preferibles polihexametilensebacamida (poliamida 610) y polihexametilendodecamida (poliamida 612) desde el punto de vista de obtener adecuadamente adhesión entre capas y durabilidad de las mismas del tubo multicapa.

La razón de mezclado de tanto la poliamida 6/66/12 como la poliamida alifática de cadena larga es tal que el contenido de poliamida 6/66/12 es preferiblemente del 50 % en masa al 90 % en masa, más preferiblemente del 55 % en masa al 85 % en masa, e incluso más preferiblemente del 60 % en masa al 80 % en masa, mientras que el contenido de la poliamida alifática de cadena larga es preferiblemente del 10 % en masa al 50 % en masa, más preferiblemente del 15 % en masa al 45 % en masa, e incluso más preferiblemente del 20 % en masa al 40 % en masa, basándose en el 100 % en masa para la cantidad total de la mezcla de poliamida 6/66/12 y poliamida alifática de cadena larga desde los puntos de vista de obtener propiedades mecánicas, resistencia química y flexibilidad del tubo multicapa superiores, y obtener adecuadamente adhesión entre capas y durabilidad de las mismas del tubo multicapa.

Los ejemplos de dispositivos usados para producir poliamida 6, poliamida 6/66/12 y poliamida alifática de cadena larga incluyen los dispositivos de producción de poliamida conocidos descritos en la explicación de la poliamida alifática (A). Los ejemplos de métodos para producir poliamida 6, poliamida 6/66/12 y poliamida alifática de cadena larga incluyen los métodos conocidos descritos en la explicación de la poliamida alifática (A).

Además, la viscosidad relativa de la poliamida 6, de la poliamida 6/66/12 y de la poliamida alifática de cadena larga tal como se mide conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones del 96 % de ácido sulfúrico, una concentración de polímero del 1 % y 25°C es preferiblemente de 1,5 a 5,0 y más preferiblemente de 2,0 a 4,5 desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar la procesabilidad preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo de viscosidad adecuado cuando se funde.

La poliamida 6, la poliamida 6/66/12 y la poliamida alifática de cadena larga satisfacen preferiblemente la relación

[A]>[B]+5, satisfacen más preferiblemente la relación [A]>[B]+10, e incluso satisfacen más preferiblemente la relación [A]>[B]+15, desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la adhesión entre capas del tubo multicapa y la durabilidad del mismo cuando la concentración de grupos aminoterminales por g de la poliamida se define como [A] ( $\mu\text{eq/g}$ ) y la concentración de grupos carboxiloterminales por g de la poliamida se define como [B] ( $\mu\text{eq/g}$ ) (que también va a denominarse poliamida alifática modificada terminal). Además, es preferible que [A]>20, y más preferible que  $30 < [A] < 120$ , desde los puntos de vista de estabilidad del fundido de la poliamida e inhibición de la formación de materiales gelatinosos.

La poliamida alifática modificada terminal se produce polimerizando o copolimerizando las materias primas de poliamida mencionadas anteriormente en presencia de una amina usando un método conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida. Alternativamente, la poliamida alifática modificada terminal se produce mediante amasado en estado fundido en presencia de una amina tras la polimerización. De esta manera, aunque puede añadirse una amina en una fase arbitraria durante la polimerización o en una fase arbitraria durante el amasado en estado fundido tras la polimerización, cuando se considera la adhesión entre capas del tubo multicapa, la amina se añade preferiblemente en una fase arbitraria durante la polimerización. Los ejemplos de las aminas mencionadas anteriormente incluyen monoaminas, diaminas, triaminas y poliaminas. Además, pueden añadirse ácidos carboxílicos tales como ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos según sea necesario además de las aminas siempre que no den como resultado una desviación de los intervalos de las condiciones de concentración del grupo terminal descritos anteriormente. Estas aminas y ácidos carboxílicos pueden añadirse simultáneamente o por separado. Además, pueden usarse un tipo o dos o más tipos de las aminas y ácidos carboxílicos descritos en la explicación de la poliamida alifática mencionada anteriormente (A) como aminas y ácidos carboxílicos.

Los ejemplos del plastificante (B3) en la composición de poliamida 6 (B1) y en la composición de poliamida 6/66/12 (B2) incluyen alquil-amidas de ácido bencensulfónico, alquil-amidas de ácido toluensulfónico y ésteres de alquilo de ácido hidroxibenzoico.

Los ejemplos de alquil-amidas de ácido bencensulfónico incluyen propil-amida de ácido bencensulfónico, butil-amida de ácido bencensulfónico y 2-etilhexil-amida de ácido bencensulfónico. Los ejemplos de alquil-amidas de ácido toluensulfónico incluyen butil-amida de ácido N-etil-toluensulfónico, butil-amida de ácido N-etil-toluensulfónico, 2-etilhexil-amida de ácido N-etil-o-toluensulfónico y 2-etilhexil-amida de ácido N-etil-p-toluensulfónico. Los ejemplos de ésteres de alquilo de ácido hidroxibenzoico incluyen o-hidroxibenzoato de etilhexilo, p-hidroxibenzoato de etilhexilo, o-hidroxibenzoato de hexildecilo, p-hidroxibenzoato de hexildecilo, o-hidroxibenzoato de etildecilo, p-hidroxibenzoato de etildecilo, o-hidroxibenzoato de octildecilo, p-hidroxibenzoato de octildecilo, o-hidroxibenzoato de decildodecilo, p-hidroxibenzoato de decildodecilo, o-hidroxibenzoato de metilo, p-hidroxibenzoato de metilo, o-hidroxibenzoato de butilo, p-hidroxibenzoato de butilo, o-hidroxibenzoato de hexilo, p-hidroxibenzoato de hexilo, o-hidroxibenzoato de n-octilo, p-hidroxibenzoato de n-octilo, o-hidroxibenzoato de decilo, p-hidroxibenzoato de decilo, o-hidroxibenzoato de dodecilo y p-hidroxibenzoato de dodecilo. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Entre estos, son preferibles las alquil-amidas de ácido bencensulfónico tales como butil-amida de ácido bencensulfónico o 2-etilhexil-amida de ácido bencensulfónico, alquil-amidas de ácido toluensulfónico tales como butil-amida de ácido N-etil-toluensulfónico o 2-etilhexil-amida de ácido N-etil-p-toluensulfónico, y ésteres de alquilo de ácido hidroxibenzoico tales como p-hidroxibenzoato de etilhexilo, p-hidroxibenzoato de hexildecilo o p-hidroxibenzoato de etildecilo, mientras que son más preferibles butil-amida de ácido bencensulfónico, p-hidroxibenzoato de etilhexilo y p-hidroxibenzoato de hexildecilo.

El polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión tal como se mide conforme a la norma ISO 178 de 500 MPa o menos en la composición de poliamida 6 (B1) o en la composición de poliamida 6/66/12 (que también va a denominarse polímero de olefina (B4)) se añade con el fin de mejorar la resistencia al impacto a baja temperatura de la poliamida 6, de la poliamida 6/66/12 y de la poliamida alifática de cadena larga. El efecto de mejorar la resistencia al impacto puede ser inadecuado si el módulo elástico de flexión tal como se mide conforme a la norma ISO 178 supera este valor.

Los ejemplos del polímero de olefina (B4) incluyen copolímeros a base de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina, copolímeros a base de (etileno y/o propileno)-( $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado), polímeros de ionómero, y copolímeros de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Los copolímeros a base de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina mencionados anteriormente son copolímeros obtenidos copolimerizando etileno y/o propileno con una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno y 12-etil-1-trideceno. Pueden usarse un tipo de dos o más tipos de los mismos. Además, también pueden

5 copolimerizarse polienos de dienos no conjugados, cuyos ejemplos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno, 4,8-dimetil-1,4,8-decatrieno (DMDT), dicitropentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, 5-vinilnorborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborneno, 2,3-diisopropiliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno y 2-propenil-2,5-norbornadieno. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

10 Los copolímeros a base de (etileno y/o propileno)-( $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado) mencionados anteriormente son copolímeros obtenidos copolimerizando etileno y/o propileno con un monómero de  $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado, y los ejemplos de monómeros de  $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico, mientras que los ejemplos de monómeros de éster de  $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado incluyen ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres butílicos, ésteres pentílicos, ésteres hexílicos, ésteres heptílicos, ésteres octílicos, ésteres nonílicos y ésteres decílicos de estos ácidos carboxílicos insaturados. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

15 Los polímeros de ionómero mencionados anteriormente se obtienen ionizando una olefina con al menos una porción de los grupos carboxilo de un copolímero de  $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado mediante neutralización de un ión metálico. Aunque se usa preferiblemente etileno para la olefina y se usa preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico para el  $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado, no se limitan a los especificados en este caso, sino que más bien puede copolimerizarse también un monómero de éster de ácido carboxílico. Además, los ejemplos del ión metálico incluyen metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr o Ba, así como Al, Sn, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Cd. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

20 Además, los copolímeros a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático mencionados anteriormente son copolímeros de bloque que se componen de un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado, y se usan copolímeros de bloque que tienen al menos un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado. Además, en los copolímeros de bloque mencionados anteriormente, un enlace insaturado en el bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado puede estar hidrogenado.

25 El bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático es un bloque de polímero que consiste principalmente en unidades derivadas de un compuesto de vinilo aromático. Los ejemplos de compuestos de vinilo aromático en este caso incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,5-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno y 4-(fenilbutil)estireno, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Además, el bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático puede tener también una pequeña cantidad de una unidad que se compone de otro monómero insaturado según el caso.

30 El bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado es un bloque de polímero formado a partir de un tipo o dos o más tipos de compuestos a base de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno, cloropreno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno o 1,3-hexadieno, y, en el copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático hidrogenado, una porción o todos los enlaces insaturados en el bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado pueden estar en forma de enlaces saturados debido a hidrogenación.

35 La estructura molecular del copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático y forma hidrogenada del mismo puede ser lineal, ramificado, radial o una combinación arbitraria de los mismos. Entre estos, un tipo o dos o más tipos de un copolímero de dibloque, en el que un único bloque de polímero de compuesto de vinilo aromático y un único bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado se unen de manera lineal, un copolímero de tribloque, en el que tres bloques de polímero que consisten en un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático, un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado y un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático se unen de manera lineal en ese orden, y formas hidrogenadas de los mismos, se usan preferiblemente para el copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático, y/o formas hidrogenadas del mismo, y los ejemplos del mismo incluyen copolímeros de bloque de estireno-butadieno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-isopreno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-(etileno/butadieno)-estireno no hidrogenados o hidrogenados y copolímeros de bloque de estireno-(isopreno/butadieno)-estireno no hidrogenados o hidrogenados.

40 Además, se usa preferiblemente un polímero que se ha modificado mediante un ácido carboxílico y/o derivado del mismo para copolímeros a base de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina, copolímeros a base de (etileno y/o propileno)-

( $\alpha,\beta$ -ácido carboxílico insaturado y/o  $\alpha,\beta$ -éster de ácido carboxílico insaturado), polímeros de ionómero, y copolímeros de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático usados para el polímero de olefina (B4). Como resultado de modificar con tales componentes, pueden contenerse grupos funcionales que tengan afinidad por poliamida 6, poliamida 6/66/12, poliamida alifática de cadena larga o la poliamida alifática mencionada anteriormente (A) en una molécula de los mismos.

Los ejemplos de grupos funcionales que tienen afinidad por la poliamida 6, la poliamida 6/66/12, la poliamida alifática de cadena larga o la poliamida alifática mencionada anteriormente (A) incluyen un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo éster de ácido carboxílico, sal de metal de ácido carboxílico, un grupo imida de ácido carboxílico, un grupo amida de ácido carboxílico y un grupo epoxilo. Los ejemplos de compuestos que contienen estos grupos funcionales incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido endobicyclo-[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico y sales metálicas de estos ácidos carboxílicos, maleato de monometilo, itaconato de monometilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, hidroxiacrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, maleato de dimetilo, itaconato de dimetilo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido endobicyclo[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, maleimida, N-etilmaleimida, N-butilmaleimida, N-fenilmaleimida, acrilamida, metacrilamida, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, etacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo y citraconato de glicidilo. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

El contenido de poliamida 6 en la composición de poliamida 6 (B1) es del 50 % en masa al 98 % en masa, preferiblemente del 60 % en masa al 95 % en masa, y más preferiblemente del 70 % en masa al 92 % en masa. Si el contenido de poliamida 6 es menor que los valores mencionados anteriormente, las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores, aunque si el contenido de poliamida 6 supera los valores mencionados anteriormente, la adhesión entre capas y la durabilidad de las mismas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores.

El contenido de la mezcla de poliamida en la composición de poliamida 6/66/12 (B2) es del 50 % en masa al 98 % en masa, preferiblemente del 60 % en masa al 95 % en masa, y más preferiblemente del 70 % en masa al 92 % en masa. Si el contenido de la mezcla de poliamida es menor que los valores mencionados anteriormente, las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores, aunque si el contenido de mezcla de poliamida supera los valores mencionados anteriormente, la adhesión entre capas y la durabilidad de las mismas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores.

El contenido del plastificante (B3) en la composición de poliamida 6 (B1) o en la composición de poliamida 6/66/12 (B2) es del 1 % en masa al 20 % en masa, preferiblemente del 2 % en masa al 15 % en masa, y más preferiblemente del 3 % en masa al 10 % en masa. Si el contenido del plastificante (B3) es menor que los valores mencionados anteriormente, la flexibilidad del tubo multicapa resultante puede ser inferior, mientras que si el contenido del plastificante (B3) supera los valores mencionados anteriormente, la resistencia al impacto a baja temperatura del tubo multicapa resultante puede ser inferior.

El contenido del polímero de olefina (B4) en la composición de poliamida 6 (B1) o en la composición de poliamida 6/66/12 (B2) es del 1 % en masa al 30 % en masa, preferiblemente del 3 % en masa al 25 % en masa, y más preferiblemente del 5 % en masa al 20 % en masa. Si el contenido del polímero de olefina (B4) es menor que los valores mencionados anteriormente, la resistencia al impacto a baja temperatura, la adhesión entre capas y la durabilidad de las mismas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores, aunque si el contenido del polímero de olefina (B4) supera los valores mencionados anteriormente, las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante pueden ser inferiores.

No existen limitaciones particulares sobre el método usado para producir la composición de poliamida 6 (B1) o la composición de poliamida 6/66/12 (B2), y pueden emplearse diversos tipos de métodos conocidos convencionalmente incorporando diversos tipos de aditivos según sea necesario. Por ejemplo, la composición de poliamida 6 (B1) o la composición de poliamida 6/66/12 (B2) puede producirse mediante un método que comprende combinar en seco de manera uniforme gránulos de poliamida 6 o de poliamida 6/66/12, de poliamida alifática de cadena larga y de polímero de olefina (B4) junto con otros componentes añadidos según sea necesario usando un tambor o mezcladora seguido del suministro a una amasadora en estado fundido, mientras que se inyecta el plastificante (B3) en una ubicación intermedia del cilindro de la amasadora en estado fundido con una bomba de volumen constante seguido del amasado en estado fundido. Puede llevarse a cabo el amasado en estado fundido usando una máquina de amasado tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora o una mezcladora Banbury.

La composición de poliamida 6 (B1) y la composición de poliamida 6/66/12 (B2) también pueden contener otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas. Los ejemplos de otras resinas a base de poliamida o de otras resinas termoplásticas incluyen las mismas resinas que en el caso de la poliamida alifática mencionada anteriormente (A). El contenido de la composición de poliamida 6 (B1) o de la composición de poliamida 6/66/12 (B2) en la mezcla es preferiblemente del 60 % en masa más y más preferiblemente del 70 % en masa o más.

Además, también puede añadirse un antioxidante, un termoestabilizante, un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un lubricante, una carga inorgánica, un agente antiestático, un retardante de la llama, un promotor de la cristalización, un colorante o un agente lubricante y similares a la composición de poliamida 6 (B1) o a la composición de poliamida 6/66/12 (B2) según sea necesario.

### 3. Capa (c)

La capa (c) del tubo multicapa comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado.

[Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C)]

El copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C) se obtiene mediante saponificación de un copolímero que se compone de etileno y acetato de vinilo mediante un método conocido usando un catalizador alcalino y similares (que también va a denominarse EVOH (C)).

Además, el contenido en etileno de EVOH (C) es del 15 % en moles al 60 % en moles, preferiblemente del 20 % en moles al 55 % en moles y más preferiblemente del 25 % en moles al 45 % en moles desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la procesabilidad en estado fundido, la flexibilidad, la resistencia al impacto y la impermeabilidad química. En este caso, en el caso de que EVOH (C) se componga de una mezcla de dos o más tipos de EVOH que tengan diferente contenido en etileno, el valor calculado a partir de cada contenido en etileno y la razón másica de mezclado se define como el contenido en etileno.

Además, el grado de saponificación del componente de éster vinílico de EVOH (C) es del 90 % en moles o más, preferiblemente del 95 % en moles o más y más preferiblemente del 98 % en moles o más desde el punto de vista de obtener impermeabilidad química favorable. En este caso, en el caso de que EVOH (C) se componga de una mezcla de dos o más tipos de EVOH que tengan diferentes grados de saponificación, el valor calculado a partir de cada grado de saponificación y de la razón másica de mezclado se define como el grado de saponificación. Además, el contenido en etileno y el grado de saponificación de EVOH pueden determinarse mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

La velocidad de flujo del fundido (MFR) de EVOH (C) (a 210°C y con una carga de 2,160 g) es preferiblemente de 0,1 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,3 g/10 minutos a 50 g/10 minutos, e incluso más preferiblemente de 0,5 g/10 minutos a 20 g/10 minutos desde los puntos de vista de garantizar la procesabilidad preferible a lo largo del intervalo de viscosidad adecuado cuando se funde y evitar la aparición de problemas tales como descenso durante el procesamiento sin reducir excesivamente la tensión del fundido.

Además, también pueden copolimerizarse otros monómeros dentro de un intervalo que afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otros monómeros incluyen ésteres vinílicos tales como formiato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caproato de vinilo, caprilato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, acetato de isopropenilo, acetato de 1-butenilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, ciclohexanocarboxilato de vinilo, benzoato de vinilo o cinnamato de vinilo,  $\alpha$ -olefinas tales como propileno, 1-buteno, isobuteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-dodeceno, ácidos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido ftálico, ácido maleico (anhídrido) o ácido itacónico (anhídrido), sales de los mismos o ésteres mono o dialquílicos de los mismos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, acrilamidas tales como acrilamida, N-alquilacrilamidas que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilacrilamida, ácido 2-acrilamidopropanosulfónico o sales de los mismos, y dimetamidopropilacrilamida, sales de ácido de las mismas o sales cuaternarias de las mismas, metacrilamidas tales como metacrilamida, N-alquilmecacrilamidas que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilmecacrilamida, ácido 2-mecacrilamidopropanosulfónico o sales de los mismos, o dimetilamidopropilmecacrilamida, sales de ácido de las mismas o sales cuaternarias de las mismas, N-vinilamidas tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida o N-vinilacetoamida, cianuros de vinilo tales como acrilonitrilo o metacrilonitrilo, vinil éteres tales como alquil vinil éteres, hidroxialquil vinil éteres o alcoxialquil vinil éteres que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno o bromuro de vinilo, vinilsilanos tales como viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, vinildimetiletoxisilano o  $\gamma$ -metacriloxipropilmetoxisilano, acetato de alilo, cloruro de alilo, alcohol alílico, alcohol dimetilalílico, cloruro de trimetil-(3-acrilamido-3-dimetilpropil)-amonio, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico y carbonato de viniletileno. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Además, EVOH (C) también puede contener diversos tipos de aditivos según sea necesario. Los ejemplos de tales aditivos incluyen antioxidantes, plastificantes, termoestabilizantes, absorbentes de ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas y otras resinas termoplásticas, y estos aditivos pueden contenerse dentro de un intervalo que no afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos específicos de aditivos incluyen antioxidantes tales como 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), 4,4'-tiobis(6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-

bis(4-etil-6-t-butilfenol), n-octadecil- $\beta$ -(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato, N,N'-hexametenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, tetrakis[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato], tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de benceneritritilo, difosfito de tris(2,4-di-t-butilfenil) o di(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, absorbentes de ultravioleta tales como etilen-2-ciano-3,3'-difenilacrilato, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona o 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, plastificantes tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo o ésteres de fosfato, agentes antiestáticos tales como alcoholes polivalentes alifáticos de la manera de monoestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitano, poliolefinas sulfatadas, etilenglicol, glicerina o hexanodiol, lubricantes tales como amidas alifáticas saturadas de la manera de amida de ácido esteárico, amidas de ácido graso insaturado de la manera de amida de ácido oleico, bisamidas de ácido graso de la manera de bisamida de ácido esteárico de etileno, sales metálicas de ácido graso de la manera de estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc o estearato de aluminio, cera, parafina líquida o poliolefinas de bajo peso molecular, estabilizadores tales como ácidos orgánicos de la manera de ácido acético, ácido propiónico o ácido esteárico, compuestos a base de ácido inorgánico de la manera de compuestos de ácido bórico o compuestos de ácido fosfórico, o sales metálicas de hidrotalcitas, absorbentes de oxígeno tales como polvo de hierro reductor, sulfito de potasio, ácido ascórbico, hidroquinona o ácido gálico, colorantes tales como negro de carbono, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos a base de azo u óxido de hierro rojo, y cargas tales como fibras de vidrio, asbestos, balastonita, mica, sericita, talco, sílice, caolín, silicato de calcio o montmorillonita.

Además, EVOH (C) contiene preferiblemente un compuesto de boro. Contener un compuesto de boro es eficaz desde el punto de vista de obtener un tubo multicapa que tenga estabilidad del fundido mejorada y un grosor de pared uniforme. Los ejemplos de compuestos de boro incluyen ácidos bóricos, ésteres de ácido bórico, boratos e hidruros de boro. Los ejemplos de ácidos bóricos incluyen ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico, los ejemplos de ésteres de ácido bórico incluyen borato de trietilo y borato de trimetilo, y los ejemplos de boratos incluyen bórax, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de cada uno de los ácidos bóricos mencionados anteriormente. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, es preferible el ácido ortobórico.

El contenido de compuesto de boro en EVOH (C) como boro elemental es preferiblemente de 0,002 partes en masa a 0,5 partes en masa y más preferiblemente de 0,005 partes en masa a 0,2 partes en masa basándose en 100 partes en masa de EVOH (C) desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente el efecto contener el mismo y obtener un tubo que tiene un aspecto favorable.

EVOH (C) también puede contener un compuesto de ácido fosfórico. Contener un compuesto de ácido fosfórico sirve para realizar ejecuciones largas durante el procesamiento del fundido, la resistencia de la coloración y la adhesión entre capas. No existen limitaciones particulares sobre el compuesto de ácido fosfórico y pueden usarse diversos tipos de ácidos tales como ácido fosfórico o ácido fosforoso o sales de los mismos. Los ejemplos de fosfatos incluyen fosfatos monobásicos, fosfatos dibásicos y fosfatos tribásicos. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Aunque no existen limitaciones particulares sobre las especies catiónicas del fosfato, son preferibles las sales de metales alcalinos y, entre estas, son preferibles dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de disodio e hidrogenofosfato de dipotasio.

El contenido de compuesto de ácido fosfórico en EVOH (C) como radical fosfato es preferiblemente de 0,02 partes en masa o menos, más preferiblemente de 0,0005 partes en masa a 0,01 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 0,001 partes en masa a 0,0007 partes en masa basándose en 100 partes en masa de EVOH (C) desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente el efecto de contener el mismo y obtener un aspecto de tubo favorable.

Además, contener una sal de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo en EVOH (C) es preferible desde el punto de vista de estabilidad del fundido y ejecuciones largas. No existen limitaciones sobre las especies aniónicas de la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo, y los ejemplos de las mismas incluyen carboxilatos, hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos. Tampoco existen limitaciones sobre las especies catiónicas de la sal de metal alcalino, los ejemplos de las mismas incluyen sales de litio, sales de sodio y sales de potasio, tampoco existen limitaciones sobre las especies catiónicas de la sal de metal alcalinotérreo, y los ejemplos de las mismas incluyen sales de magnesio, sales de calcio, sales de bario, sales de berilio y sales de estroncio. Los ejemplos específicos incluyen acetato de sodio, acetato de litio, acetato de potasio, palmitato de calcio, palmitato de magnesio, miristato de calcio, miristato de magnesio, estearato de calcio, estearato de magnesio, oleato de calcio, oleato de magnesio, linoleato de calcio, linoleato de magnesio, linolenato de calcio, linolenato de magnesio, fosfato de sodio y fosfato de litio. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

El contenido de sal de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo en EVOH (C) como metal elemental es preferiblemente de 0,0005 partes en masa a 0,2 partes en masa, más preferiblemente de 0,001 partes en masa a 0,1 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 0,002 partes en masa a 0,05 partes en masa basándose en 100 partes en masa de EVOH (C) desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente el efecto de contener los mismos y obtener un tubo que tiene un aspecto favorable.



Además, se añaden preferiblemente un tipo o dos o más tipos de antioxidante tal como hidrotalcitas o fenoles impedidos dentro de un intervalo de 0,01 partes en masa a 1 parte en masa basándose en 100 partes en masa de EVOH (C) que no afecta a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante con el fin de mejorar estabilidad del fundido y similares.

#### 4. Capa (d)

La capa (d) del tubo multicapa comprende una composición de poliamida semiaromática (D1) o una composición de poliamida semiaromática (D2).

[Composición de poliamida semiaromática (D1), composición de poliamida semiaromática (D2)]

La composición de poliamida semiaromática (D1) contiene poliamida semiaromática (d1) (que también va a denominarse composición de poliamida semiaromática (D1)), y la poliamida semiaromática (d1) contiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de diamina alifática que tiene de 9 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de diamina, y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o de una unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en el número total de unidades de ácido carboxílico (que también va a denominarse la poliamida semiaromática (d1)).

El contenido de la unidad de diamina alifática que tiene de 9 a 13 átomos de carbono en la poliamida semiaromática (d1) es del 50 % en moles o más, preferiblemente del 55 % en moles o más y más preferiblemente del 60 % en moles o más basándose en el número total de unidades de diamina desde el punto de vista de garantizar adecuadamente diversas propiedades del tubo multicapa resultante tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto o impermeabilidad química.

Los ejemplos de unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono incluyen unidades derivadas de 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina y 1,13-tridecanodiamina. También pueden contenerse unidades derivadas de diaminas alifáticas ramificadas siempre que el número mencionado anteriormente de átomos de carbono se satisfaga, y los ejemplos de los mismos incluyen 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4-dietil-1,6-hexanodiamina, 2,2-dimetilheptanodiamina, 2,3-dimetilheptanodiamina, 2,4-dimetilheptanodiamina, 2,5-dimetilheptanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 3-metil-1,8-octanodiamina, 4-metil-1,8-octanodiamina, 1,3-dimetil-1,8-octanodiamina, 1,4-dimetil-1,8-octanodiamina, 2,2-dimetil-1,8-octanodiamina, 2,4-dimetil-1,8-octanodiamina, 3,3-dimetil-1,8-octanodiamina, 3,4-dimetil-1,8-octanodiamina, 4,4-dimetil-1,8-octanodiamina, 4,5-dimetil-1,8-octanodiamina, 5-metil-1,9-nonanodiamina, 2-butil-1,8-octanodiamina y 3-butil-1,8-octanodiamina. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Entre las unidades de diamina alifática mencionadas anteriormente que tienen de 9 a 13 átomos de carbono, son preferibles las unidades derivadas de 1,9-nonanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina o 1,10-decanodiamina desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre procesabilidad de coextrusión e impermeabilidad química, mientras que son preferibles las unidades derivadas de 1,12-dodecanodiamina desde el punto de vista de garantizar adecuadamente la resistencia al impacto a baja temperatura. Además, en el caso de combinar el uso de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina, la razón molar de unidades de 1,9-nonanodiamina con respecto a unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina es preferiblemente del 30:70 % en moles al 98:2 % en moles y más preferiblemente del 40:60 % en moles al 95:5 % en moles desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre procesabilidad y resistencia al impacto.

La unidad de diamina en la poliamida semiaromática (d1) puede incluir unidades de diamina distintas de unidades de diamina alifática que tengan de 9 a 13 átomos de carbono siempre que estén dentro de un intervalo que no afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otras unidades de diamina incluyen unidades derivadas de diaminas alifáticas tales como 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina o 3-metil-1,5-pentanodiamina, unidades derivadas de diaminas alicíclicas tales como 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexil)propano, 5-amino-2,2,4-trimetil-1-ciclopentanometilamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, bis(aminopropil)piperazina, bis(aminoetil)piperazina, 2,5-bis(aminometil)norborno, 2,6-bis(aminometil)norborno, 3,8-bis(aminometil)triciclodecano o 4,9-bis(aminometil)triciclodecano, y unidades derivadas de diaminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 1,4-bis(aminometil)naftaleno, 1,5-bis(aminometil)naftaleno, 2,6-bis(aminometil)naftaleno, 2,7-bis(aminometil)naftaleno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis(4-aminofenil)propano, 4,4'-diaminodifenilsulfona o 4,4'-diaminodifenil éter, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. El contenido de estas otras diaminas es del 50 % en moles o menos, preferiblemente del 45 % en moles o menos y más preferiblemente del 40 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de diamina.

Además, el contenido de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico en la poliamida semiaromática (d1) es del 50 % en moles o más, preferiblemente del 55 % en moles o más, y más preferiblemente del 60 % en moles o más basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico desde el punto de vista de obtener adecuadamente las diversas propiedades del tubo multicapa resultante tales como resistencia térmica, resistencia química o impermeabilidad química.

Los ejemplos de unidades de ácido naftalenodicarboxílico incluyen unidades derivadas de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 1,5-naftalenodicarboxílico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre las unidades de naftaleno de ácido dicarboxílico mencionadas anteriormente, son preferibles las unidades derivadas de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico considerando la economía y la disponibilidad.

La unidad de ácido dicarboxílico en la poliamida semiaromática (d1) puede incluir unidades de ácido dicarboxílico distintas de la unidad de ácido tereftálico y/o de la unidad de ácido naftalenodicarboxílico dentro de un intervalo que no afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otras unidades de ácido dicarboxílico incluyen unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico o ácido eicosanodioico, unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 1,3-fenilendioxiacético, ácido 1,4-fenilendioxiacético, ácido 4,4'-oxidibenzoico, ácido difenilmetano-4,4'-dicarboxílico, ácido difeniletano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilpropano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil éter-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico o ácido 4,4'-trifenildicarboxílico, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles las unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos. El contenido de estas otras unidades de ácido dicarboxílico es del 50 % en moles o menos, preferiblemente del 45 % en moles o menos y más preferiblemente del 40 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico. Además, también pueden usarse ácidos carboxílicos polivalentes tales como ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico dentro de un intervalo que permite el procesamiento del fundido.

La poliamida semiaromática (d1) también puede contener una unidad distinta de la unidad de ácido dicarboxílico y una unidad de diamina dentro de un intervalo que no afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otras unidades incluyen unidades derivadas de lactamas tales como caprolactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama,  $\alpha$ -pirrolidona o  $\alpha$ -piperidona, ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminopentanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico o ácido 12-aminododecanoico, y unidades derivadas de ácidos aminocarboxílicos de ácidos aminocarboxílicos aromáticos tales como ácido p-aminometilbenzoico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. El contenido de estas otras unidades es del 45 % en moles o menos, preferiblemente del 45 % en moles o menos, más preferiblemente del 40 % en moles o menos e incluso más preferiblemente del 35 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico.

Además, los ejemplos de dispositivos usados para producir la poliamida semiaromática (d1) incluyen dispositivos de producción de poliamida conocidos tales como reactores de tipo discontinuo, reactores continuos de un solo tanque y/o de múltiples tanques, reactores continuos tubulares y extrusoras de reacción de amasado tales como una extrusora de amasado de un solo husillo o una extrusora de amasado de doble husillo. Pueden usarse un método de polimerización conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida para el método de polimerización, y puede llevarse a cabo la polimerización repitiendo operaciones a presión normal, presión reducida y presión aumentada. Estos métodos de polimerización pueden usarse solos o usarse adecuadamente en combinación.

Cuando se produce la poliamida semiaromática (d1), puede añadirse ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o sales o ésteres de los mismos como catalizador. Los ejemplos de sales y ésteres de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso incluyen sales metálicas de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso y potasio, sodio, magnesio, vanadio, calcio, zinc, cobalto, manganeso, estaño, tungsteno, germanio, titanio o antimonio, sales de amonio de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso, y ésteres etílicos, ésteres isopropílicos, ésteres butílicos, ésteres hexílicos, ésteres isodecílicos, ésteres decílicos, ésteres estearílicos y ésteres fenílicos de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

La composición de poliamida semiaromática (D2) contiene poliamida semiaromática (d2) (que también va a denominarse composición de poliamida semiaromática (D2)), y la poliamida semiaromática (d2) contiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de unidad de xililendiamina y/o unidad de bis(aminometil)naftaleno basándose en el número total de unidades de diamina, y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en

moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de ácido carboxílico (que también va a denominarse poliamida semiaromática (d2)).

5 El contenido de la unidad de xililendiamina y/o de la unidad de bis(aminometil)naftaleno en la poliamida semiaromática (d2) es del 50 % en moles o más, preferiblemente del 60 % en moles o más y más preferiblemente del 70 % en moles o más basándose en el número total de unidades de diamina desde el punto de vista de garantizar adecuadamente diversas propiedades del tubo multicapa resultante tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto o impermeabilidad química.

10 Los ejemplos de la unidad de xililendiamina incluyen unidades derivadas de o-xililendiamina, m-xililendiamina y p-xililendiamina. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre las unidades de xililendiamina mencionadas anteriormente, son preferibles las unidades derivadas de m-xililendiamina y p-xililendiamina.

15 Los ejemplos de la unidad de bis(aminometil)naftaleno incluyen unidades derivadas de 1,4-bis(aminometil)naftaleno, 1,5-bis(aminometil)naftaleno, 2,6-bis(aminometil)naftaleno y 2,7-bis(aminometil)naftaleno. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre las unidades de bis(aminometil)naftaleno mencionadas anteriormente, son preferibles las unidades derivadas de 1,5-bis(aminometil)naftaleno y 2,6-bis(aminometil)naftaleno.

20 La unidad de diamina en la poliamida semiaromática (d2) puede incluir otras unidades de diamina además de la unidad de xililendiamina y/o de la unidad de bis(aminometil)naftaleno dentro de un intervalo que no afecta a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otras unidades de diamina incluyen unidades derivadas de diaminas alifáticas tales como 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 1,19-nonadecanodiamina, 1,20-eicosanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina o 5-metil-1,9-nonanodiamina, unidades derivadas de diaminas alicíclicas tales como 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexil)propano, 5-amino-2,2,4-trimetil-1-ciclopentanometilamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, bis(aminopropil)piperazina, bis(aminoetil)piperazina, 2,5-bis(aminometil)norbornano, 2,6-bis(aminometil)norbornano, 3,8-bis(aminometil)triciclododecano o 4,9-bis(aminometil)triciclododecano, y unidades derivadas de diaminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2-bis(4-aminofenil)propano, 4,4'-diaminodifenilsulfona o 4,4'-diaminodifenil éter, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre esos, son preferibles las unidades derivadas de diaminas aromáticas. El contenido de estas otras diaminas es del 50 % en moles o menos, preferiblemente del 40 % en moles o menos y más preferiblemente del 30 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de diamina.

40 Además, el contenido de la unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono en la poliamida semiaromática (d2) es del 50 % en moles o más, preferiblemente del 60 % en moles o más y más preferiblemente del 70 % en moles o más basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico desde el punto de vista de garantizar adecuadamente diversas propiedades del tubo multicapa resultante tal como resistencia térmica, resistencia química o impermeabilidad química.

45 Los ejemplos de la unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono incluyen unidades derivadas de ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y ácido tridecanodioico. También pueden contenerse unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos ramificados tales como ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico o ácido 2-butilsubérico siempre que el número mencionado anteriormente de átomos de carbono se satisfaga. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

50 Entre las unidades de ácido dicarboxílico alifático mencionadas anteriormente que tienen de 8 a 13 átomos de carbono, son preferibles las unidades derivadas de ácido azelaico y ácido sebáico desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre procesabilidad de coextrusión e impermeabilidad química, mientras que son preferibles las unidades derivadas de ácido dodecanodioico desde el punto de vista de garantizar adecuadamente la resistencia al impacto a baja temperatura.

55 La unidad de ácido dicarboxílico en la poliamida semiaromática (d2) también puede incluir otras unidades de ácido dicarboxílico además de la unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono. Los ejemplos de otras unidades de ácido dicarboxílico incluyen unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico o ácido eicosanodioico, unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico,

60

65

ácido isoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido 4,4'-oxidibenzoico, ácido difenilmetano-4,4'-dicarboxílico, ácido difeniletano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilpropano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil éter-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico o ácido 4,4'-trifenildicarboxílico, y pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. El contenido de estas otras unidades de ácido dicarboxílico es del 50 % en moles o menos, preferiblemente del 40 % en moles o menos, y más preferiblemente del 30 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico. Además, también pueden usarse ácidos carboxílicos polivalentes tales como ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico dentro de un intervalo que permite procesamiento del fundido.

La poliamida semiaromática (d2) también puede contener otras unidades además de la unidad de ácido dicarboxílico y de la unidad de diamina dentro de un intervalo que no afecte a las propiedades superiores del tubo multicapa resultante. Los ejemplos de otras unidades incluyen unidades derivadas de lactamas tales como caprolactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama,  $\alpha$ -pirrolidona o  $\alpha$ -piperidona, unidades derivadas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico o ácido 12-aminododecanoico, y unidades derivadas de ácidos aminocarboxílicos de ácidos aminocarboxílicos aromáticos tales como ácido p-aminometilbenzoico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. El contenido de estas otras unidades es preferiblemente del 30 % en moles o menos y más preferiblemente del 10 % en moles o menos basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico.

Los ejemplos de dispositivos usados para producir la poliamida semiaromática (d2) incluyen dispositivos de producción de poliamida conocidos tales como reactores de tipo discontinuo, reactores continuos de un solo tanque y/o de múltiples tanques, reactores continuos tubulares y extrusoras de reacción de amasado tales como una extrusora de amasado de un solo husillo o una extrusora de amasado de doble husillo. Un método de polimerización conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida puede usarse para el método usado para producir la poliamida semiaromática (d2), y estos métodos pueden usarse para producir la poliamida semiaromática (d2) repitiendo operaciones a presión normal, presión reducida y presión aumentada. Estos métodos de producción pueden usarse solos o usarse de manera adecuada en combinación, y, entre estos métodos, es preferible la polimerización del fundido. Por ejemplo, la poliamida semiaromática (d2) se produce mediante un método que consiste en presurizar y calentar xililendiamina y/o bis(aminometil)naftaleno y una sal de nailon que se compone de un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono en presencia de agua, seguido de la polimerización en un estado fundido mientras se retira el agua añadida y el agua condensada. Además, la poliamida semiaromática (d2) también se produce mediante un método que consiste en añadir xililendiamina y/o bis(aminometil)naftaleno directamente a un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono en un estado fundido seguido del sometimiento a policondensación a presión normal. En este caso, la xililendiamina y/o bis(aminometil)naftaleno se añaden continuamente al ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono con el fin de mantener el sistema de reacción en un estado líquido homogéneo, y, durante ese tiempo, se permite que la polimerización avance mientras se calienta el sistema de reacción de modo que la temperatura del sistema de reacción es igual a o mayor que el punto de fusión de oligoamidas y poliamidas formadas. Además, la poliamida semiaromática (d2) puede someterse a polimerización en fase sólida después de haberse producido mediante polimerización del fundido.

Puede añadirse un compuesto de fósforo a la poliamida semiaromática (d2) como catalizador o con el fin de potenciar la estabilidad de procesamiento y evitar la coloración durante el procesamiento del fundido. Los ejemplos de compuestos de fósforo incluyen sales de metales alcalinotérreos de ácido hipofosforoso, sales de metales alcalinos de ácido fosforoso, sales de metales alcalinotérreos de ácido fosforoso, sales de metales alcalinos de ácido fosfórico, sales de metales alcalinotérreos de ácido fosfórico, sales de metales alcalinos de ácido pirofosfórico, sales de metales alcalinotérreos de ácido pirofosfórico, sales de metales alcalinos de ácido metafosfórico y sales de metales alcalinotérreos de ácido metafosfórico.

Los ejemplos específicos incluyen hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio, fosfito de sodio, hidrogenofosfito de sodio, fosfito de potasio, hidrogenofosfito de potasio, fosfito de litio, hidrogenofosfito de litio, fosfito de magnesio, hidrogenofosfito de magnesio, fosfito de calcio, hidrogenofosfito de calcio, fosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, dihidrogenofosfato de potasio, fosfato de magnesio, hidrogenofosfato de dimagnesio, dihidrogenofosfato de magnesio, fosfato de calcio, hidrogenofosfato de dicalcio, dihidrogenofosfato de calcio, fosfato de litio, hidrogenofosfato de dilitio, dihidrogenofosfato de litio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de litio, metafosfato de sodio, metafosfato de potasio, metafosfato de magnesio, metafosfato de calcio y metafosfato de litio. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles hipofosfito de calcio, hipofosfito de magnesio, fosfito de calcio, hidrogenofosfito de calcio y dihidrogenofosfato de calcio, y es más preferible hipofosfito de calcio. Además, estos compuestos de fósforo también pueden estar en forma de hidratos.

El contenido de compuesto de fósforo como concentración de átomo de fósforo es preferiblemente de 0,030 partes en masa a 0,30 partes en masa, más preferiblemente de 0,050 partes en masa a 0,20 partes en masa, e incluso más preferiblemente de 0,070 partes en masa a 0,15 partes en masa basándose en 100 partes en masa de la

poliamida semiaromática (d2) desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente el efecto catalítico y el efecto de evitar la coloración durante la polimerización e inhibir la formación de un gel.

5 Aunque los ejemplos de métodos usados para añadir estos compuestos de fósforo incluyen añadir a las materias primas de la poliamida semiaromática (d2) en forma de la disolución acuosa de sal de nailon, diamina o ácido dicarboxílico, añadir al ácido dicarboxílico en un estado fundido, y añadir durante la polimerización del fundido, el método no se limita a estos métodos y puede usarse cualquier método siempre que el compuesto de fósforo pueda dispersarse uniformemente en la poliamida semiaromática (d2).

10 Puede añadirse un compuesto de metal alcalino a la poliamida semiaromática (d2) en uso combinado con el compuesto de fósforo. Aunque se requiere que esté presente una cantidad adecuada de compuesto de fósforo durante la policondensación para evitar la coloración de la poliamida, puesto que existe el riesgo de la aparición de gelación de la poliamida según el caso, se hace presente preferiblemente un compuesto de metal alcalino con el fin de regular la velocidad de la reacción de amidación. Los ejemplos de compuestos de metales alcalinos incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinotérreos, y son preferibles los hidróxidos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinos.

20 Los ejemplos específicos de compuestos de metales alcalinos incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, cesio acetato, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio y acetato de bario. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de magnesio, el hidróxido de calcio, el acetato de sodio y el acetato de potasio desde el punto de vista de la economía, mientras que son más preferibles el hidróxido de sodio, el acetato de sodio y el acetato de potasio.

25 En el caso de añadir un compuesto de metal alcalino al sistema de policondensación de la poliamida semiaromática (d2), el valor obtenido dividiendo el número de moles del compuesto de metal alcalino entre el número de moles del compuesto de fósforo mencionado anteriormente como número de átomos de fósforo es preferiblemente de 0,30 a 1,0, más preferiblemente de 0,40 a 0,95 e incluso más preferiblemente de 0,50 a 0,90 desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre promoción y supresión de la reacción de amidación.

30 Aunque los ejemplos de métodos usados para añadir estos compuestos de metales alcalinos incluyen añadir a las materias primas de la poliamida semiaromática (d2) en forma de la disolución acuosa de sal de nailon, diamina o ácido dicarboxílico, añadir al ácido dicarboxílico en un estado fundido y añadir durante la polimerización del fundido, el método no se limita a estos métodos y puede usarse cualquier método siempre que el compuesto de metal alcalino pueda dispersarse de manera uniforme en la poliamida semiaromática (d2).

40 La viscosidad relativa de la poliamida semiaromática (d1) y de la poliamida semiaromática (d2) tal como se mide conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones del 96 % de ácido sulfúrico, la concentración de polímero del 1 % y 25°C es preferiblemente de 1,5 a 4,0, más preferiblemente de 1,8 a 3,5, e incluso más preferiblemente de 2,0 a 3,0 desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar la procesabilidad preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo de viscosidad adecuado cuando se funde.

45 Además, no existen restricciones particulares sobre los tipos o concentraciones de grupos terminales o sobre la distribución del peso molecular de la poliamida semiaromática (d1) y de la poliamida semiaromática (d2). Puede combinarse y añadirse de manera adecuada un tipo o dos o más tipos de una monoamina, una diamina, una poliamina, un ácido monocarboxílico o un ácido dicarboxílico con el fin de regular el peso molecular o estabilizar el fundido durante el procesamiento. Los ejemplos de los mismos incluyen monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina o dibutilamina, monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina o dicitlohexilamina, monoaminas aromáticas tales como anilina, toluidina, difenilamina o naftilamina, diaminas alifáticas tales como 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina o 2-metil-1,5-pentanodiamina, diaminas alicíclicas tales como ciclohexanodiamina, bis(aminometil)ciclohexano o 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, diaminas aromáticas tales como m-fenilendiamina o p-fenilendiamina, poliaminas tales como polialquileniminas, polialquilenpoliaminas, polivinilaminas o polialilaminas, ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido pivalico o ácido isobutírico, ácidos monocarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanocarboxílico, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido tolúico, ácido  $\alpha$ -naftalenocarboxílico, ácido  $\beta$ -naftalenocarboxílico, ácido metilnaftalenocarboxílico o ácido fenilacético, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico o ácido pimélico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico o ácido isoftálico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Aunque varía según la reactividad del regulador de peso molecular y las condiciones de polimerización, la cantidad de estos reguladores de peso molecular usada se determina adecuadamente de modo que la viscosidad relativa de la poliamida que va a obtenerse en última instancia está dentro del intervalo mencionado anteriormente.

5 Considerando la estabilidad del fundido, los grupos terminales de la cadena molecular de la poliamida semiaromática (d1) y de la poliamida semiaromática (d2) se bloquean preferiblemente con un agente de bloqueo terminal, y más preferiblemente el 10 % o más, e incluso más preferiblemente el 20 % o más, de los grupos terminales se bloquean. Aunque no existen limitaciones particulares sobre el agente de bloqueo terminal siempre que sea un compuesto monofuncional que tenga reactividad con el grupo amino o con el grupo carboxilo de la poliamida terminal, un ácido monocarboxílico o una monoamina es preferible desde los puntos de vista de reactividad y estabilidad del terminal bloqueado, y es más preferible un ácido monocarboxílico desde el punto de vista de facilidad de manejo y similares. Además, también pueden usarse ácidos anhídridos tales como anhídrido ftálico, monoisocianatos, haluros de monoácido, monoésteres o monoalcoholes.

15 No existen limitaciones particulares sobre el ácido monocarboxílico usado como agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con un grupo amino, y los ejemplos de los mismos incluyen los ácidos monocarboxílicos alifáticos, los ácidos monocarboxílicos alicíclicos y los ácidos monocarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente. Desde el punto de vista de reactividad, estabilidad del terminal bloqueado, precio y similares, son preferibles el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido valérico, el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido láurico, el ácido tridecílico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico y el ácido benzoico. Tampoco existen limitaciones particulares sobre la monoamina usada como agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con un grupo carboxilo, y los ejemplos de la misma incluyen las monoaminas alifáticas, las monoaminas alicíclicas y las monoaminas aromáticas mencionadas anteriormente. Entre estas, son preferibles la butilamina, la hexilamina, la octilamina, la decilamina, la estearilamina, la ciclohexilamina y la anilina desde los puntos de vista de reactividad, punto de ebullición, estabilidad del terminal bloqueado, precio y similares.

25 La cantidad de agente de bloqueo terminal usado puede seleccionarse adecuadamente considerando la reactividad y el punto de ebullición del agente de bloqueo terminal usado, el reactor, las condiciones de reacción y similares. Desde el punto de vista de ajustar el grado de polimerización, se usan del 0,1 % en moles al 15 % en moles de agente de bloqueo terminal basándose en el número total de moles de los componentes de materia prima en forma de ácido dicarboxílico y diamina.

30 La composición de poliamida semiaromática (D1) y la composición de poliamida semiaromática (D2) también pueden contener otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas además de la poliamida semiaromática (d1) o la poliamida semiaromática (d2). Los ejemplos de otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas incluyen las mismas resinas que en el caso de la poliamida alifática mencionada anteriormente (A). Además, la composición de poliamida semiaromática (D1) y la composición de poliamida semiaromática (D2) también pueden ser una mezcla de la poliamida semiaromática (d1) o la poliamida semiaromática (d2) con la poliamida alifática (A). El contenido de la poliamida semiaromática (d1) o la poliamida semiaromática (d2) en la mezcla es preferiblemente del 60% en masa o más.

40 Además, también puede añadirse un antioxidante, un termoestabilizante, un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un lubricante, una carga inorgánica, un agente antiestático, un retardante de la llama, un promotor de la cristalización, un plastificante, un colorante, un agente lubricante o un modificador del impacto y similares según sea necesario a la composición de poliamida semiaromática (D1) o a la composición de poliamida semiaromática (D2). Se añade preferiblemente un modificador del impacto a la composición de poliamida semiaromática (D1) o a la composición de poliamida semiaromática (D2) con el fin de mejorar la resistencia al impacto a baja temperatura de la poliamida semiaromática (d1) o de la poliamida semiaromática (d2), y, en particular, es más preferible un polímero de caucho que tenga un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos medido conforme a la norma ISO 178 tal como se describe en las secciones mencionadas anteriormente sobre la composición de poliamida 6 (B1) y la composición de poliamida 6/66/12 (B2).

## 50 5. Capa (e)

La capa (e) del tubo multicapa comprende un polímero que contiene flúor (E) que tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino introducido en la cadena molecular del mismo.

55 [Polímero que contiene flúor (E) que tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino introducido en la cadena molecular del mismo]

60 El polímero que contiene flúor (E) es un polímero que contiene flúor que tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino introducido en la cadena molecular del mismo (que también va a denominarse polímero que contiene flúor (E)).

65 El polímero que contiene flúor (E) es un polímero (homopolímero o copolímero) que tiene al menos un tipo de unidad de repetición derivada de un monómero que contiene flúor. No existen limitaciones particulares al respecto siempre que sea un polímero que contiene flúor que pueda procesarse mediante fusión en caliente.

En este caso, los ejemplos de monómeros que contienen flúor incluyen tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno,

- poli(fluoruro de vinilideno) (VDF), fluoruro de vinilo (VF), clorotrifluoroetileno (CTFE), triclorofluoroetileno, hexafluoropropileno (HFP),  $\text{CF}_2\text{-CFOR}^{\text{f1}}$  (en el que,  $\text{R}^{\text{f1}}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno),  $\text{CF}_2\text{=CF-OCH}_2\text{-R}^{\text{f2}}$  (en el que,  $\text{R}^{\text{f2}}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno),  $\text{CF}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_p\text{OCF=CF}_2$  (en el que, p es 1 o 2), y  $\text{CH}_2\text{=CX}^1\text{(CF}_2\text{)}_n\text{X}^2$  (en el que,  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10). Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.
- Los ejemplos específicos de compuestos representados por la fórmula general mencionada anteriormente  $\text{CF}_2\text{=CFOR}^{\text{f1}}$  incluyen perfluoro(alquil vinil éteres) (que también van a denominarse PAVE) tales como  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2$  (perfluoro(metil vinil éter): PMVE),  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2\text{CF}_3$  (perfluoro(etil vinil éter): PEVE),  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (perfluoro(propil vinil éter): PPVE),  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (perfluoro(butil vinil éter): PBVE) o  $\text{CF}_2\text{=CFO(CF}_2\text{)}_8\text{F}$  (perfluoro(octil vinil éter): POVE). Entre estos, son preferibles  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2$  y  $\text{CF}_2\text{=CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ .
- n en compuestos representados por la fórmula general mencionada anteriormente  $\text{CH}_2\text{=CX}^1\text{(CF}_2\text{)}_n\text{X}^2$  (en la que,  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10) es un número entero de 2 a 10 desde los puntos de vista de garantizar el efecto de modificar el polímero que contiene flúor (tal como inhibir la formación de grietas durante el procesamiento de un copolímero y en productos moldeados del mismo) y obtener reactividad de polimerización adecuada. Los ejemplos específicos incluyen  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_4\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_5\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_6\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_7\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_8\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_9\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_{10}\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_4\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_5\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_6\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_7\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_8\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_9\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_{10}\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_4\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_5\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_6\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_7\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_8\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_9\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_{10}\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_4\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_5\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_6\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_7\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_8\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_9\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_{10}\text{H}$ . Pueden usarse un tipo de dos o más tipos de los mismos.
- Entre estos, son preferibles compuestos representados por  $\text{CH}_2\text{=CH(CF}_2\text{)}_n\text{F}$  o  $\text{CH}_2\text{=CF(CF}_2\text{)}_n\text{H}$ , y son más preferibles compuestos en los que n es de 2 a 4 en estas fórmulas desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre impermeabilidad química y resistencia al agrietamiento provocado por tensión ambiental del polímero que contiene flúor (E).
- El polímero que contiene flúor (E) también puede contener una unidad de polímero basándose en un monómero que no contiene flúor además del monómero que contiene flúor mencionado anteriormente. Los ejemplos de monómeros que no contienen flúor incluyen olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como etileno, propileno o isobuteno, ésteres vinílicos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, lactato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo, crotonato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo o crotonato de metilo, y vinil éteres tales como metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE), butil vinil éter (BVE), isobutil vinil éter (IBVE), ciclohexil vinil éter (CHVE) o glicidil vinil éter. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles el etileno, el propileno y el acetato de vinilo y es más preferible el etileno.
- Desde los puntos de vista de resistencia térmica, resistencia química e impermeabilidad química, el polímero que contiene flúor (E) es preferiblemente un copolímero (E5) que comprende al menos un copolímero (E1) que comprende una unidad de fluoruro de vinilideno (unidad de VDF), un copolímero (E2) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y una unidad de etileno (unidad de E), un copolímero (E3) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y una unidad de hexafluoropropileno (unidad de HFP) y/o una unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $\text{CF}_2\text{=CFOR}^{\text{f1}}$  (en la que,  $\text{R}^{\text{f1}}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), un copolímero (E4) que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE), o un copolímero (E5) que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) y una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE).
- Los ejemplos del copolímero (E1) que comprende al menos una unidad de fluoruro de vinilideno (unidad de VDF) (que también va a denominarse copolímero de VDF (E1)) incluyen:
- homopolímeros de fluoruro de vinilideno (poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) (E1-1);
- copolímeros que comprenden una unidad de VDF y una unidad de TFE, en los que el contenido de unidad de VDF es del 30 % en moles al 99 % en moles y el contenido de unidad de TFE es del 1 % en moles al 70 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E1-2);
- copolímeros que comprenden una unidad de VDF, una unidad de TFE y una unidad de triclorofluoroetileno, en los que el contenido de unidad de VDF es del 10 % en moles al 90 % en moles, el contenido de unidad de TFE es del 0 % en moles al 90 % en moles, y el contenido de unidad de triclorofluoroetileno es del 0 % en moles al 30 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E1-3); y,

copolímeros que comprenden una unidad de VDF, una unidad de TFE y una unidad de HFP, en los que el contenido de unidad de VDF es del 10 % en moles al 90 % en moles, el contenido de unidad de TFE es del 0 % en moles al 90 % en moles, y el contenido de unidad de HFP es del 0 % en moles al 30 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E1-4).

En el copolímero mencionado anteriormente (E1-4), el contenido de unidad de VDF es preferiblemente del 15 % en moles al 84 % en moles, el contenido de unidad de TFE es preferiblemente del 15 % en moles al 84 % en moles, y el contenido de unidad de HFP es preferiblemente del 0 % en moles al 30 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente.

Los ejemplos del copolímero (E2) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y una unidad de etileno (unidad de E) (que también va a denominarse copolímero de TFE (E2)) incluyen copolímeros en los que el contenido de unidad de TFE es del 20 % en moles o más basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente, y además copolímeros en los que el contenido de unidad de TFE es del 20 % en moles al 80 % en moles, el contenido de unidad de E es del 20 % en moles al 80 % en moles, y el contenido de unidades derivadas de monómeros capaces de copolimerizar con los mismos es del 0 % en moles al 60 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente.

Los ejemplos de los monómeros copolimerizables mencionados anteriormente incluyen hexafluoropropileno (HFP), aquellos representados por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno) y aquellos representados por la fórmula general mencionada anteriormente  $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$  (en la que,  $X^1$  y  $X^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10). Pueden usarse un tipo de dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos del copolímero de TFE (E2) incluyen:

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, una unidad de E y una unidad de fluoroolefina derivada de una fluoroolefina representada por la fórmula general mencionada anteriormente  $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$  (en la que,  $X^1$  y  $X^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10), en los que el contenido de unidad de TFE es del 30 % en moles al 70 % en moles, el contenido de unidad de E es del 20 % en moles al 55 % en moles, y el contenido de una unidad de fluoroolefina derivada de una fluoroolefina representada por la fórmula general  $CH_2=CX^3(CF_2)_nX^4$  (en la que,  $X^3$  y  $X^4$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor y n es un número entero de 2 a 10) es del 0 % en moles al 10 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E2-1);

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, una unidad de E, una unidad de HFP y una unidad derivada de un monómero copolimerizable con las mismas, en los que el contenido de unidad de TFE es del 30 % en moles al 70 % en moles, el contenido de unidad de E es del 20 % en moles al 55 % en moles, el contenido de unidad de HFP es del 1 % en moles al 30 % en moles y el contenido de la unidad derivada de un monómero copolimerizable con las mismas es del 0 % en moles al 10 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E2-2); y

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, una unidad de E y una unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), en los que el contenido de unidad de TFE es del 30 % en moles al 70 % en moles, el contenido de unidad de E es del 20 % en moles al 55 % en moles, y el contenido de la unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno) es del 0 % en moles al 10 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E2-3).

Los ejemplos del copolímero (E3) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE), una unidad de hexafluoropropileno (unidad de HFP) y/o una unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno) (que también va a denominarse TFE polímero (E3)) incluyen:

copolímeros que comprenden una unidad de TFE y una unidad de HFP, en los que el contenido de unidad de TFE es del 70 % en moles al 95 % en moles y preferiblemente del 85 % en moles al 93 % en moles, y el contenido de unidad de HFP es del 5 % en moles al 30 % en moles y preferiblemente del 7 % en moles al 15 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E3-1);



5 copolímeros que comprenden una unidad de TFE y un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), en los que el contenido de unidad de TFE es del 70 % en moles al 95 % en moles y el contenido de un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno) es del 5 % en moles al 30 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E3-2); y,

10 copolímeros que comprenden una unidad de TFE, una unidad de HFP y un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), en los que el contenido de unidad de TFE es del 70 % en moles al 95 % en moles y el contenido total de la unidad de HFP y el un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno) es del 5 % en moles al 30 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente (E3-3).

20 Un copolímero que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) se refiere a un copolímero de clorotrifluoroetileno (E4) que tiene una unidad de CTFE ( $-CFCl-CF_2-$ ) y se compone de una unidad de etileno (unidad de E) y/o de una unidad de monómero que contiene flúor (que también va a denominarse copolímero de CTFE (E4)).

25 No existen limitaciones particulares sobre el monómero que contiene flúor en el copolímero de CTFE mencionado anteriormente (E4) siempre que no sea CTFE, y los ejemplos de los mismos incluyen fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluoropropileno (HFP), PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), y fluoroolefinas representadas por la fórmula general mencionada anteriormente  $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$  (en la que  $X^1$  y  $X^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y  $n$  es un número entero de 2 a 10). Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

30 No existen limitaciones particulares sobre el copolímero de CTFE (E4), y los ejemplos del mismo incluyen copolímeros de CTFE-PAVE, copolímeros de CTFE-VDF, copolímeros de CTFE-HFP, copolímeros de CTFE-E, copolímeros de CTFE-PAVE-E, copolímeros de CTFE-VDF-E y copolímeros de CTFE-HFP-E.

35 El contenido de la unidad de CTFE en el copolímero de CTFE (E4) es preferiblemente del 15 % en moles al 70 % en moles y más preferiblemente del 18 % en moles al 65 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente. Por otro lado, el contenido de la unidad de E y/o de una unidad de monómero que contiene flúor es preferiblemente del 30 % en moles al 85 % en moles y más preferiblemente del 35 % en moles al 82 % en moles.

40 Un copolímero (E5) que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) y una unidad de tetrafluoroetileno (TFE) se refiere a un copolímero de clorotrifluoroetileno que comprende una unidad de CTFE ( $-CFCl-CF_2-$ ), una unidad de TFE ( $-CF_2-CF_2-$ ) y una unidad de monómero copolimerizable con CTFE y TFE (que también va a denominarse copolímero de CTFE-TFE (E5)).

45 No existen limitaciones particulares sobre el monómero copolimerizable en el copolímero de CTFE-TFE mencionado anteriormente (E5) siempre que no sea CTFE o TFE, y los ejemplos del mismo incluyen fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluoropropileno (HFP), PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), monómeros que contienen flúor tales como fluoroolefinas representadas por la fórmula general mencionada anteriormente  $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$  (en la que,  $X^1$  y  $X^2$  representan mutua e independientemente un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y  $n$  es un número entero de 2 a 10), y monómeros que no contienen flúor tales como olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como etileno, propileno o isobuteno, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo, o vinil éteres tales como metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE) o butil vinil éter (BVE). Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, es preferible PAVE representado por la fórmula general mencionada anteriormente  $CF_2=CFOR^{f1}$  (en la que,  $R^{f1}$  representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo etérico de oxígeno), son más preferibles perfluoro(metil vinil éter) (PMVE) y perfluoro(propil vinil éter) (PPVE), y es incluso más preferible PPVE desde el punto de vista de resistencia térmica.

50 No existen limitaciones particulares sobre el copolímero de CTFE-TFE (E5), y los ejemplos del mismo incluyen copolímeros de CTFE-TFE, copolímeros de CTFE-TFE-HFP, copolímeros de CTFE-TFE-VDF, copolímeros de CTFE-TFE-PAVE, copolímeros de CTFE-TFE-E, copolímeros de CTFE-TFE-HFP-PAVE y copolímeros de CTFE-

TFE-VDF-PAVE. Entre estos, son preferibles los copolímeros de CTFE-TFEPAVE y copolímeros de CTFE-TFE-HFP-PAVE.

El contenido total de la unidad de CTFE y de la unidad de TFE en el copolímero de CTFE-TFE (E5) es preferiblemente del 90,0 % en moles al 99,9 % en moles, y el contenido de la unidad de monómero mencionada anteriormente polimerizable con CTFE y TFE es preferiblemente del 0,10 % en moles al 10,0 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente desde los puntos de vista de garantizar procesabilidad favorable, resistencia al agrietamiento provocada por tensión ambiental, impermeabilidad química, resistencia térmica y propiedades mecánicas.

El contenido de la unidad de CTFE en el copolímero de CTFE-TFE (E5) es preferiblemente del 15 % en moles al 80 % en moles, más preferiblemente del 17 % en moles al 70 % en moles, e incluso más preferiblemente del 19 % en moles al 65 % en moles basándose en un valor del 100 % para la cantidad total de la unidad de CTFE y de la unidad de TFE mencionadas anteriormente desde los puntos de vista de garantizar procesabilidad favorable, resistencia al agrietamiento provocada por tensión ambiental e impermeabilidad química.

En el copolímero de CTFE-FTE (E5), en el caso de que el monómero copolimerizable mencionado anteriormente con CTFE y FTE es PAVE, el contenido de la unidad de PAVE es preferiblemente del 0,5 % en moles al 7 % en moles y más preferiblemente del 1 % en moles al 5 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente.

En el copolímero de CTFE-FTE (E5), en el caso de que el monómero copolimerizable mencionado anteriormente con CTFE y TFE consiste en HFP y PAVE, el contenido total de la unidad de HFP y de la unidad de PAVE es preferiblemente del 0,5 % en moles al 7 % en moles y más preferiblemente del 1 % en moles al 5 % en moles basándose en todos los monómeros que excluyen el monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente.

El copolímero TFE (E3), el copolímero de CTFE (E4) y el copolímero de CTFE-TFE (E5) demuestran impermeabilidad química superior y tienen propiedades de barrera significativamente superiores con respecto a gasolina que contiene alcohol. El coeficiente de permeabilidad con respecto a gasolina que contiene alcohol es el valor que se calcula a partir del cambio en masa tal como se mide a 60°C colocando una lámina obtenida de la resina que va a medirse en una copa que mide el coeficiente de permeabilidad que contiene un disolvente mixto de isooctano, tolueno y etanol mezclados a una razón en volumen de isooctano:tolueno:etanol de 45:45:10. El coeficiente de permeabilidad de la gasolina que contiene alcohol del copolímero de TFE (E3), del copolímero de CTFE (E4) y del copolímero de CTFE-TFE (E5) es preferiblemente de 1,5 g·mm/(mm<sup>2</sup>·día) o menos, más preferiblemente de 0,010 g·mm/(mm<sup>2</sup>·día) a 1,0 g·mm/(mm<sup>2</sup>·día), e incluso más preferiblemente de 0,020 g·mm/(mm<sup>2</sup>·día) a 0,80 g·mm/(mm<sup>2</sup>·día).

El polímero que contiene flúor (E) puede obtenerse (co)polimerizando un monómero que compone el polímero mediante un método de polimerización convencional. Entre estos, se usa principalmente polimerización por radicales. Concretamente, no existen limitaciones particulares sobre los medios usados para iniciar la polimerización siempre que permita que avance la polimerización por radicales, y la polimerización se inicia mediante, por ejemplo, un iniciador de la polimerización por radicales orgánico o inorgánico, radiación térmica, lumínica o ionizante.

No existen limitaciones particulares sobre el método usado para producir el polímero que contiene flúor (E), y se usa un método de polimerización que usa un iniciador de la polimerización por radicales comúnmente usado. Puede usarse un método de polimerización conocido para el método de polimerización, cuyos ejemplos incluyen polimerización en bloque, polimerización en disolución usando un disolvente orgánico tal como un fluorohidrocarburo, un clorohidrocarburo, un fluoroclorohidrocarburo, alcohol o un hidrocarburo, polimerización en suspensión usando un medio acuoso y un disolvente orgánico adecuado según sea necesario, y polimerización por emulsión usando un medio acuoso y un emulsionante.

Además, puede llevarse a cabo la polimerización mediante un procedimiento discontinuo o continuo usando un reactor de polimerización de tipo agitación de un único tanque o múltiples tanques o reactor de polimerización tubular.

La temperatura de descomposición de la semivida de 10 horas del iniciador de la polimerización por radicales es preferiblemente de 0°C a 100°C y más preferiblemente de 20°C a 90°C. Los ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-ciclopropilpropionitrilo), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis[2-(hidroximetil)propionitrilo] o 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentenoico), hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo o hidroperóxido de cumeno, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo o peróxido de dicumilo, peróxidos de dialquilo no basados en flúor tales como peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo, peróxidos de cetona tales como peróxido de metil etil cetona o peróxido de ciclohexanona, peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo o peroxiacetato de t-

butilo, diacilperóxidos que contienen flúor tales como compuestos representados por  $(Z(CF_2)_p(COO))_2$  (en los que, Z representa un átomo de hidrógeno, átomo de flúor o átomo de cloro, y p es un número entero de 1 a 10), y peróxidos inorgánicos tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

5 Además, cuando se produce el polímero que contiene flúor (E), se usa preferiblemente un agente de transferencia de cadena común para regular el peso molecular. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen alcoholes tales como metanol o etanol, clorofluorohidrocarburos tales como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano o 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, hidrocarburos tales como pentano, hexano o ciclohexano, y clorohidrocarburos tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno o cloruro de metilo. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

15 No existen limitaciones particulares sobre las condiciones de polimerización, y la temperatura de polimerización es preferiblemente de 0°C a 100°C y más preferiblemente de 20°C a 90°C. En general, es preferible una baja temperatura para evitar reducciones de la resistencia térmica atribuibles a la formación de cadenas de etileno-etileno en el polímero. Aunque se determinan adecuadamente según el tipo y la cantidad de disolvente usado la presión de vapor, la temperatura de polimerización y otras condiciones de polimerización, la presión de polimerización es preferiblemente de 0,1 MPa a 10 MPa y más preferiblemente de 0,5 MPa a 3 MPa. El tiempo de polimerización es preferiblemente de 1 hora a 30 horas.

20 Además, aunque no existen limitaciones particulares sobre el peso molecular del polímero que contiene flúor (E), el polímero es preferiblemente un sólido a temperatura ambiente, y el polímero en sí puede usarse como resina termoplástica o elastómero y similar. Además, el peso molecular se controla mediante la concentración de monómero usado en la polimerización, la concentración del iniciador de la polimerización, la concentración del agente de transferencia de cadena y la temperatura.

25 En el caso de que el polímero que contiene flúor (E) se coextruya con la poliamida alifática mencionada anteriormente (A), la composición de poliamida 6 (B1), la composición de poliamida 6/66/12 (B2), EVOH (C), la composición de poliamida semiaromática (D1), la composición de poliamida semiaromática (D2) y similares, con el fin de garantizar una fluidez del fundido adecuada a lo largo de un intervalo de temperatura de amasado y de un intervalo de temperatura de procesamiento que no provoquen deterioro significativo del mismo, la velocidad de flujo del fundido a una temperatura 50°C mayor que el punto de fusión del polímero que contiene flúor (E) y a una carga de 5 kg es preferiblemente de 0,5/10 minutos a 200 g/10 minutos y más preferiblemente de 1 g/10 minutos a 100 g/10 minutos.

30 Además, el punto de fusión y el punto de transición vítrea del polímero que contiene flúor (E) pueden ajustarse seleccionando el tipo, la razón de compuesto y así sucesivamente del monómero que contiene flúor y otros monómeros.

35 Aunque el punto de fusión del monómero que contiene flúor (E) se selecciona de manera adecuada según el fin, la aplicación y el método de uso, en el caso de coextruir con la poliamida alifática mencionada anteriormente (A), la composición de poliamida 6 (B1), la composición de poliamida 6/66/12 (B2), EVOH (C), la composición de poliamida semiaromática (D1), la composición de poliamida semiaromática (D2) y similares, el punto de fusión está preferiblemente próximo a la temperatura de procesamiento de la resina. Por consiguiente, el punto de fusión del polímero que contiene flúor (E) se optimiza preferiblemente ajustando de manera adecuada las razones del monómero que contiene flúor mencionado anteriormente, de otros monómeros y del monómero que contiene el grupo funcional que va a describirse posteriormente. En particular, el punto de fusión del polímero que contiene flúor (E) es preferiblemente de 150°C a 280°C desde los puntos de vista de garantizar adecuadamente la estabilidad del fundido y la procesabilidad continua cuando se coextruye con el EVOH (C) y la resistencia térmica, la resistencia química y la impermeabilidad química del polímero que contiene flúor (E).

40 En este caso, el punto de fusión se define como la temperatura del valor máximo de una curva de fusión medido usando un calorímetro de barrido diferencial y calentando una muestra hasta una temperatura igual a o mayor que el punto de fusión predicho, enfriando la muestra hasta 30°C reduciendo la temperatura a la velocidad de 10°C por minuto y permitiendo que repose durante 1 minuto, y después elevando la temperatura a la velocidad de 10°C por minuto.

45 El polímero que contiene flúor (E) tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino dentro de la estructura molecular del mismo, y el grupo funcional puede contenerse en la cadena principal, en la cadena lateral o en el terminal molecular del polímero que contiene flúor (E). Además, el grupo funcional puede usarse solo en el polímero que contiene flúor (E) o dos o más tipos de grupos funcionales pueden usarse en combinación. El tipo y el contenido del grupo funcional se determinan adecuadamente según el tipo, la conformación y la aplicación del material complementario adherido al polímero que contiene flúor (E), el nivel requerido de adhesión entre capas, el método de adhesión, el método de introducción de grupo funcional y similares.

60

65

Los ejemplos de grupos funcionales que tienen reactividad con un grupo amino incluyen al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo de anhídrido de ácido o carboxilato, un grupo sulfo o sulfonato, un grupo epoxilo, un grupo ciano, un grupo carbonato y un grupo haloformilo. Entre estos, es preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo de anhídrido de ácido o carboxilato, un grupo epoxilo, un grupo carbonato y un grupo haloformilo.

Los ejemplos de métodos usados para introducir el grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en el polímero que contiene flúor (E) incluyen: (i) un método de copolimerizar un monómero copolimerizable que tenga un grupo funcional cuando se polimerice el polímero que contiene flúor (E), (ii) un método de introducir un grupo funcional en el terminal molecular del polímero que contiene flúor (E) durante la polimerización usando un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena y similares, y (iii) un método de injertar un compuesto que tenga un grupo funcional, que permita injertar un grupo funcional que tenga reactividad (compuesto de injerto), al polímero que contiene flúor. Estos métodos de introducción pueden usarse solos o pueden usarse de manera adecuada en combinación. En el caso de considerar la adhesión entre capas en el tubo multicapa, el polímero que contiene flúor (E) se produce preferiblemente según el método mencionado anteriormente (i) o (ii). Debe hacerse referencia a los métodos de producción propuestos por la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-18035, la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-25952, la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-25954, la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-173230, la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-173446, la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H7-173447 y la publicación de patente japonesa no examinada n. ° H10-503236 con respecto a un método (iii). Lo siguiente proporciona una explicación del método (i) de copolimerizar un monómero copolimerizable que tenga un grupo funcional cuando se polimerice un polímero que contiene flúor, y del método (ii) de introducir un grupo funcional en el terminal molecular de un polímero que contiene flúor usando un iniciador de la polimerización y similares.

En el método de copolimerizar un monómero copolimerizable que tenga un grupo funcional (que también va a abreviarse como el monómero que contiene el grupo funcional) cuando se produzca el polímero que contiene flúor (E), se usa para polimerizar un monómero que contiene el grupo funcional que contiene al menos un tipo de grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo de anhídrido de ácido o carboxilato, un grupo hidroxilo, un grupo sulfo o sulfonato, un grupo epoxilo y un grupo ciano. Los ejemplos de monómeros que contienen grupos funcionales incluyen monómeros no de flúor que contienen un grupo funcional y monómeros que contienen flúor que contienen un grupo funcional.

Los ejemplos de monómeros no de flúor que contienen un grupo funcional incluyen ácidos carboxílicos insaturados y derivados de éster de los mismos tales como ácido acrílico, ácidos acrílicos halogenados (excluyendo ácido fluoracrílico), ácido metacrílico, ácido metacrílico halogenado (excluyendo ácido fluorometacrílico), ácido maleico, ácido maleico halogenado (excluyendo ácido fluoromaleico), ácido fumárico, ácido fumárico halogenado (excluyendo ácido fluorofumárico), ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico o ácido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, monómeros que contienen un grupo carboxilo tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido succínico, anhídrido citracónico o anhídrido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, y monómeros que contienen un grupo epoxilo tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo o glicidil éter. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. El monómero no de flúor que contiene el grupo funcional se determina considerando la reactividad de copolimerización con el monómero que contiene flúor usado. La selección de un monómero no de flúor que contiene el grupo funcional adecuado permite que la polimerización avance de manera favorable y facilita la introducción uniforme del monómero no de flúor que contiene el grupo funcional en la cadena principal y, como resultado de eso, ofrece la ventaja de ser capaz de reducir los niveles de monómero sin reaccionar e impurezas.

Los ejemplos de monómeros que contienen flúor que contienen un grupo funcional incluyen compuestos insaturados representados por la fórmula general  $CX^3=CX^4-(R^7)_n-Y$  (en la que Y representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en -COOM (en el que, M representa un átomo de hidrógeno o metal alcalino), un grupo derivado de grupo carboxilo, -SO<sub>3</sub>M (en el que, M representa un átomo de hidrógeno o metal alcalino), un grupo derivado de ácido sulfónico, un grupo epoxilo y -CN, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o átomos de flúor (siempre que en el caso de que X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> sean ambos átomos de hidrógeno, n=1 y R<sup>1</sup> incluye un átomo de flúor), y R<sup>7</sup> representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, un grupo oxialquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, un grupo alquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que tiene un enlace éter, o un grupo oxialquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que tiene un enlace éter, y n es 0 o 1).

Los ejemplos de grupos derivados de grupo carboxilo representados por Y en la fórmula general mencionada anteriormente incluyen grupos representados por la fórmula general -C(=O)Q<sup>1</sup> (en la que, Q<sup>1</sup> representa -OR<sup>8</sup>, -NH<sub>2</sub>, F, Cl, Br o I, y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono).

Los ejemplos de grupos derivados de ácido sulfónico representados por Y en la fórmula general mencionada anteriormente incluyen grupos representados por la fórmula general -SO<sub>2</sub>Q<sup>2</sup> (en la que, Q<sup>2</sup> representa -OR<sup>9</sup>, -NH<sub>2</sub>, F, Cl, Br o I, y R<sup>9</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a

22 átomos de carbono).

La Y mencionada anteriormente representa preferiblemente -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -SO<sub>2</sub>F o -CN.

5 Los ejemplos de monómeros que contienen flúor que contienen un grupo funcional en el caso, por ejemplo, de que el grupo funcional tenga un grupo carbonilo, incluyen fluoruro de ácido perfluoroacrílico, fluoruro de ácido 1-fluoroacrílico, fluoruro de ácido acrílico, fluoruro de ácido 1-trifluorometacrílico y ácido perfluorobutenico. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

10 El contenido del monómero que contiene un grupo funcional en el polímero que contiene flúor (E) es preferiblemente del 0,05 % en moles al 20 % en moles, más preferiblemente del 0,05 % en moles al 10 % en moles, e incluso más preferiblemente del 0,1 % en moles al 5 % en moles desde los puntos de vista de garantizar adhesión adecuada entre capas, garantizar resistencia térmica adecuada sin invitar una reducción de la adhesión entre capas atribuible al uso y condiciones ambientales, y evitar la aparición de adhesión defectuosa, coloración y formación de espuma cuando se procesa a altas temperaturas así como la aparición de separación, coloración, formación de espuma y elución atribuibles a la descomposición durante el uso a altas temperaturas. Si el contenido del monómero que contiene un grupo funcional está dentro de los intervalos mencionados anteriormente, no hay reducciones de la velocidad de polimerización durante la producción y el polímero que contiene flúor (E) demuestra adhesión superior a un material complementario que va a laminarse. No existen limitaciones particulares sobre el método usado para añadir el monómero que contiene un grupo funcional, y puede añadirse todo de una vez al inicio de la polimerización o puede añadirse continuamente durante el transcurso de la polimerización. Aunque el método de adición se selecciona de manera adecuada según la reactividad de descomposición del iniciador de la polimerización y la temperatura de polimerización, durante la polimerización, la cantidad de monómero que contiene un grupo funcional que se consume se suministra preferiblemente al tanque de polimerización o bien de manera continua o bien intermitente según se consume la cantidad del mismo mediante polimerización para mantener la concentración del monómero que contiene un grupo funcional dentro de este intervalo.

Además, siempre que se satisfaga el contenido mencionado anteriormente, el polímero que contiene un grupo flúor puede ser una mezcla de un polímero que contiene flúor que tiene un grupo funcional introducido en el mismo y un polímero que contiene flúor que no tiene un grupo funcional introducido en el mismo.

En el método (ii) de introducir un grupo funcional en el terminal molecular de un polímero que contiene flúor usando un iniciador de la polimerización y similar, el grupo funcional se introduce en un terminal o ambos terminales de la cadena molecular del polímero que contiene flúor. El grupo funcional introducido en el terminal es preferiblemente un grupo carbonato o un grupo haloformilo.

El grupo carbonato introducido como grupo terminal del polímero que contiene flúor (E) es normalmente un grupo que tiene un enlace -OC(=O)O-, y los ejemplos específicos del mismo incluyen aquellos que tienen la estructura de un grupo -OC(-O)O-R<sup>10</sup> (en el que, R<sup>10</sup> representa un grupo hidrógeno, un grupo orgánico (tal como un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y un enlace éter), o un elemento del grupo I, II o VII de la tabla periódica), tal como -OC(=O)OCH<sub>3</sub>, -OC(=O)OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC(=O)OO<sub>8</sub>H<sub>17</sub> o -OC(=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. El grupo haloformilo tiene específicamente una estructura representada por -COZ (en la que, Z representa un átomo de halógeno), y los ejemplos del mismo incluyen -COF y -COCl. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Además, aunque pueden emplearse diversos métodos que usen un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena para introducir un grupo carbonato en el terminal molecular de un polímero, puede usarse preferiblemente un método que use un peróxido, y particularmente un peroxicarbonato o peroxiéster, como iniciador de la polimerización desde el punto de vista de rendimiento en cuanto a economía, resistencia térmica, resistencia química y similares. Según este método, puede introducirse en el terminal del polímero un grupo carbonilo derivado de un peróxido, un grupo carbonato derivado de peroxicarbonato, un grupo éster derivado de peroxiéster, o un grupo haloformilo obtenido convirtiendo estos grupos funcionales. Entre estos iniciadores de la polimerización, es más preferible el uso de peroxicarbonato puesto que permite que la temperatura de polimerización se reduzca y que la reacción de iniciación no esté acompañada por reacciones secundarias.

Aunque pueden emplearse diversos métodos para introducir un grupo haloformilo en el terminal molecular de un polímero, puede introducirse un grupo haloformilo, por ejemplo, calentando el grupo carbonato de un polímero que contiene flúor que tiene un grupo carbonato sobre un terminal del mismo tal como se describió previamente para provocar que el grupo carbonato experimente descomposición térmica (descarboxilación).

Los ejemplos de peroxicarbonatos incluyen peroxicarbonato de diisopropilo, peroxicarbonato de di-n-propilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, peroximetacrilolioxetilcarbonato de t-butilo, bis(4-t-butilciclohexil)peroxicarbonato y peroxicarbonato di-2-etilhexilo. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos.

Aunque varía según el tipo (composición, etc.) y el peso molecular del polímero objetivo, condiciones de

polimerización y el tipo de iniciador usado, la cantidad de peroxicarbonato usado es preferiblemente de 0,05 partes en masa a 20 partes en masa y más preferiblemente de 0,1 partes en masa a 10 partes en masa basándose en 100 partes en masa de todos los polímeros obtenidos mediante polimerización desde los puntos de vista de controlar adecuadamente la velocidad de polimerización y garantizar una velocidad de polimerización adecuada. El contenido del grupo carbonato sobre un terminal molecular del polímero puede controlarse ajustando las condiciones de polimerización. No existen limitaciones particulares sobre el método usado para añadir el iniciador de la polimerización, y puede añadirse todo de una vez al inicio de la polimerización o puede añadirse continuamente durante el transcurso de la polimerización. El método de adición se selecciona de manera adecuada según la reactividad de descomposición del iniciador de la polimerización y la temperatura de polimerización.

El número de grupos terminales funcionales por  $10^6$  átomos de carbono de cadena principal en el polímero que contiene flúor (E) es preferiblemente de 150 a 3.000, más preferiblemente de 200 a 2.000 e incluso más preferiblemente de 300 a 1.000 desde los puntos de vista de garantizar una adhesión adecuada entre capas, garantizar una resistencia térmica adecuada sin invitar a una reducción de la adhesión entre capas atribuible al uso y a condiciones ambientales, y evitar la aparición de adhesión defectuosa, coloración y formación de espuma cuando se procesa a altas temperaturas así como la aparición de separación, coloración, formación de espuma y elución atribuibles a la descomposición durante el uso a altas temperaturas. Además, siempre que el número mencionado anteriormente de grupos funcionales se satisfaga, el polímero que contiene flúor puede ser una mezcla de un polímero que contiene flúor que tenga un grupo funcional introducido en el mismo y un polímero que contiene flúor que no tenga un grupo funcional introducido en el mismo.

Tal como se ha descrito anteriormente, el polímero que contiene flúor (E) es un polímero que contiene flúor que se introduce con un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino. Tal como se describió previamente, el polímero que contiene flúor (E) introducido con un grupo funcional es capaz por sí mismo de mantener propiedades superiores únicas para polímeros que contienen flúor tales como resistencia térmica, resistencia al agua, baja fricción, resistencia química, resistencia a la intemperie, antiincrustación o impermeabilidad química, y también es ventajoso en cuanto a productividad y coste.

Además, como resultado de contener un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular del mismo, puede impartirse adhesión superior entre capas con otros diversos materiales para los que la adhesión entre capas fue inadecuada o imposible directamente a un tubo multicapa sin tener que llevar a cabo un tratamiento de superficie u otro tratamiento especial y sin tener que recubrir con una resina de adhesivo y similares.

Pueden añadirse diversas cargas tales como cargas inorgánicas, fibras de vidrio, fibras de carbono, óxido de metal o carbono al polímero que contiene flúor (E) correspondiente al fin o a la aplicación dentro de un intervalo que no afecte al rendimiento del mismo. Además, pueden mezclarse pigmento, absorbente de ultravioleta y otros aditivos opcionales además de carga. También pueden añadirse otras resinas tales como resinas a base de flúor o resinas termoplásticas o caucho sintético y similares a estos aditivos, haciendo de ese modo posible mejorar las propiedades mecánicas, mejorar la resistencia a la intemperie, impartir propiedades de diseño, evitar la electricidad estática o mejorar la procesabilidad y similares.

[Tubo multicapa]

Un primer aspecto del tubo multicapa comprende al menos cuatro capas que tienen una capa (a) que contiene la poliamida alifática (A), una capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2), una capa (c) que contiene el EVOH (C), y una capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2).

En el tubo multicapa del primer aspecto, es esencial contener la capa (c) que contiene el EVOH (C) y la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) puesto que esto da como resultado impermeabilidad química favorable, y particularmente impermeabilidad de hidrocarburo, del tubo multicapa.

En el tubo multicapa del primer aspecto, la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) está dispuesta como la capa más exterior del tubo multicapa. Puede obtenerse un tubo multicapa que tenga resistencia química y flexibilidad superiores disponiendo la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) en la capa más exterior. Además, la capa (c) que contiene EVOH (C) está dispuesta entre la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) y la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2). Como resultado de disponer la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) en la capa más interior, además de ser capaz de obtener un tubo multicapa que tenga resistencia al combustible deteriorado superior, puede inhibirse la elución de componentes de bajo peso molecular tales como monómeros u oligómeros atribuible al contacto con gasolina que contiene alcohol. Concretamente, en el tubo multicapa del primer aspecto, la capa (a) está dispuesta en la capa más exterior y la capa (c) está dispuesta entre la capa (a) y la capa (d).

Además, en el tubo multicapa del primer aspecto, la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la

composición de poliamida 6/66/12 (B2) está dispuesta sobre al menos un lado adyacente a la capa (c) que contiene EVOH (C). Como resultado de disponer la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2) sobre al menos un lado adyacente a la capa (c) que contiene EVOH (C), puede obtenerse adhesión superior entre capas y, en el caso de coextruir con EVOH (C) y la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2), puede garantizarse estabilidad de procesamiento adecuada a lo largo de un amplio intervalo de temperatura de procesamiento. Concretamente, en el tubo multicapa del primer aspecto, la capa (b) está dispuesta sobre al menos un lado adyacente a la capa (c).

Además, en el tubo multicapa del primer aspecto, si la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) que contiene una carga eléctricamente conductora está dispuesta en la capa más interior del tubo multicapa, junto con la demostración de impermeabilidad química, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros superiores, en el caso de usar como tubería de tubo de combustible, puede evitarse la ignición de combustible por chispas generadas por fricción interna o fricción con la pared del tubo mediante circulación de combustible a través de la tubería. En ese momento, al disponer una capa que contiene una poliamida semiaromática que no tiene conductividad eléctrica al exterior de la capa eléctricamente conductora mencionada anteriormente, tanto la resistencia al impacto a baja temperatura como la conductividad eléctrica pueden realizarse, haciendo de ese modo que esto sea económicamente ventajoso.

Conductividad eléctrica se refiere a que tiene propiedades eléctricas de modo que, aunque existe la posibilidad de ignición debido a la acumulación de electricidad estática en el caso de un líquido inflamable tal como gasolina que entra en contacto continuamente con un aislante en forma de una resina, no se permite que esta electricidad estática se acumule. Como resultado, pueden evitarse explosiones atribuibles a electricidad estática generada durante el transporte de un líquido tal como combustible.

La carga eléctricamente conductora incluye todas las cargas añadidas con el fin de impartir una resina con conductividad eléctrica, y los ejemplos de las mismas incluyen cargas granulares, de tipo escama y fibrosas.

Los ejemplos de cargas granulares incluyen negro de carbono y grafito. Los ejemplos de cargas de tipo escama incluyen escamas de aluminio, escamas de níquel y mica recubierta con níquel. Además, los ejemplos de cargas fibrosas incluyen fibras de metal tales como fibras de carbono, fibras de cerámica recubiertas con carbono, fibras cortas monocristalinas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de aluminio, fibras de cobre, fibras de bronce o fibras de acero inoxidable. Pueden usarse un tipo o dos o más tipos de los mismos. Entre estos, son preferibles los nanotubos de carbono y negro de carbono.

Los nanotubos de carbono se refieren como fibrillas de carbono huecas, estas fibrillas tienen una región exterior, que se compone de un gran número de esencialmente capas continuas de átomos de carbono dispuestos de manera regular, y una región hueca interior, y son esencialmente fibrillas cilíndricas en las que cada capa y la región hueca están dispuestas esencialmente de manera concéntrica alrededor del eje cilíndrico de la fibrilla. Además, los átomos de carbono dispuestos de manera regular de la región exterior mencionada anteriormente son preferiblemente grafiticos, y el diámetro de la región hueca mencionada anteriormente es preferiblemente de 2 nm a 20 nm. El diámetro exterior de nanotubos de carbono es preferiblemente de 3,5 nm a 70 nm y más preferiblemente de 4 nm a 60 nm desde los puntos de vista de impartir dispersibilidad adecuada en la resina y conductividad eléctrica favorable al producto moldeado de resina resultante. La razón de aspecto (denominada razón de longitud con respecto al diámetro exterior) de los nanotubos de carbono es preferiblemente de 5 o más, más preferiblemente de 100 o más e incluso más preferiblemente de 500 o más. Como resultado de satisfacer la razón de aspecto, se forma fácilmente una red eléctricamente conductora y puede demostrarse conductividad eléctrica superior mientras se añade sólo una pequeña cantidad de nanotubos de carbono.

El negro de carbono incluye todo el negro de carbono comúnmente usado para impartir conductividad eléctrica, y los ejemplos preferibles de negro de carbono incluyen, pero no se limitan a, negro de acetileno obtenido mediante combustión incompleta de gas acetileno, negro de horno tal como negro Ketjen producido mediante combustión de horno incompleta cuando se usa petróleo crudo como materia prima, negro de petróleo, negro de naftaleno, negro térmico, negro de hollín, negro de canal, negro de rodillo y negro de disco. Entre estos, son preferibles negro de acetileno y negro de horno.

Además, se producen diversos tipos de polvo de carbono a partir de negro de carbono que tienen diferentes propiedades tales como diámetro de partícula, área de superficie, absorción de petróleo con DBP o contenido de cenizas. Aunque no existen limitaciones particulares sobre las propiedades del negro de carbono, es preferible que tengan una estructura lineal favorable y gran densidad cohesiva. La incorporación de una gran cantidad de negro de carbono no es preferible desde el punto de vista de la resistencia al impacto, y el diámetro de partícula promedio es preferiblemente de 500 nm o menos, más preferiblemente de 5 nm a 100 nm e incluso más preferiblemente de 10 nm a 70 nm desde el punto de vista de obtener conductividad eléctrica superior con una cantidad más pequeña de negro de carbono, mientras que el área de superficie (tal como se determina mediante el método BET) es preferiblemente de 10 m<sup>2</sup>/g o más, más preferiblemente de 30 m<sup>2</sup>/g o más e incluso más preferiblemente 50 m<sup>2</sup>/g o más, y la absorción de petróleo con DBP (ftalato de dibutilo) es preferiblemente de 50 ml/100 g o más, más preferiblemente de 100 ml/100 g o más e incluso más preferiblemente de 150 ml/100 g o más. Además, el contenido

de cenizas es preferiblemente del 0,5 % en masa o menos y más preferiblemente del 0,3 % en masa o menos. La absorción de petróleo con DBP tal como se hace referencia en este caso es el valor medido usando el método definido en la norma ASTM D-2414. Además, el contenido de materia volátil de negro de carbono es preferiblemente de menos del 1,0 % en masa.

5 Estas cargas eléctricamente conductoras pueden someterse a tratamiento de superficie con un agente de tratamiento de superficie a base de titanato, a base de aluminio o a base de silano. Además, también puede usarse una carga eléctricamente conductora granulada con el fin de mejorar la trabajabilidad de amasado del fundido.

10 Aunque no se puede definir de manera uniforme como resultado de variar según el tipo de carga eléctricamente conductora usada, el contenido de la carga eléctricamente conductora es normalmente de manera preferible de 3 partes en masa a 30 partes en masa basándose en 100 partes de la poliamida semiaromática (d1) o de la poliamida semiaromática (d2) desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre conductividad eléctrica, fluidez, resistencia mecánica y similares.

15 Además, la resistencia específica de superficie de un producto de extrusión de fundido de la carga eléctricamente conductora es preferiblemente de  $10^8 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos y más preferiblemente  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos desde el punto de vista de obtener rendimiento antiestático adecuado. Sin embargo, la adición de la carga eléctricamente conductora mencionada anteriormente invita fácilmente a reducciones de la resistencia y de la fluidez. Por consiguiente, el contenido de la carga eléctricamente conductora mencionada anteriormente se hace lo más bajo posible siempre que se obtenga el nivel objetivo de conductividad eléctrica.

20 En el tubo multicapa del primer aspecto, aunque no existen limitaciones particulares sobre el grosor de cada capa, y puede ajustarse correspondiendo al tipo de polímero que compone cada capa y al número de capas y a la aplicación y así sucesivamente de todo el tubo multicapa, el grosor de cada capa se determina considerando propiedades tales como impermeabilidad química, resistencia al impacto a baja temperatura y flexibilidad del tubo multicapa. En general, el grosor de la capa (a), la capa (b), la capa (c) y la capa (d) es respectivamente del 3 % al 90 % del grosor total del tubo multicapa. Los grosores de la capa (c) y la capa (d) son respectivamente de manera más preferible del 5 % al 50 %, e incluso más preferiblemente del 7 % al 30 %, del grosor total del tubo multicapa considerando un equilibrio adecuado entre resistencia al impacto a baja temperatura e impermeabilidad química.

25 No existen limitaciones particulares sobre el número total de capas del tubo multicapa del primer aspecto siempre que comprenda al menos cuatro capas que tengan la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A), la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2), la capa (c) que contiene EVOH (C), y la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2). Asimismo, además de la capa (a), la capa (b), la capa (c) y la capa (d), el tubo multicapa del primer aspecto también puede tener una capa o dos o más capas que comprenden otras resinas termoplásticas para obtener un tubo multicapa que impartan funciones adicionales o es económicamente ventajoso. Aunque el número de capas del tubo multicapa del primer aspecto es de cuatro o más, el número de capas es preferiblemente de 8 o menos y más preferiblemente de 5 a 7 a partir del mecanismo de los dispositivos de producción de tubo.

30 Un segundo aspecto del tubo multicapa comprende al menos cinco capas que tienen una capa (a) que contiene la poliamida alifática (A), una capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2), una capa (c) que contiene EVOH (C), una capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2), y una capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E).

35 En el tubo multicapa del segundo aspecto, es esencial que el tubo multicapa esté comprendido por la capa (c) que contiene EVOH (C) y la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) puesto que esto da como resultado impermeabilidad química favorable, y particularmente impermeabilidad de hidrocarburos, del tubo multicapa. Además, también es esencial que el tubo multicapa comprenda la capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E) puesto que esto da como resultado impermeabilidad a alcohol del tubo multicapa favorable. La resistencia a permeación de gasolina que contiene alcohol muy concentrada en particular es superior como resultado de que comprende la capa (e).

40 En el tubo multicapa del segundo aspecto, la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) está dispuesta en la capa más exterior del tubo multicapa. Puede obtenerse un tubo multicapa que tenga resistencia química y flexibilidad superiores disponiendo la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) en la capa más exterior. Además, la capa (c) que contiene EVOH (C) y la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) están dispuestas entre la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A) y la capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E). Además de permitir obtener un tubo multicapa que tenga resistencia al combustible deteriorado superior, la elución de componentes de bajo peso molecular tales como monómeros o oligómeros atribuibles al contacto con gasolina que contiene alcohol puede inhibirse disponiendo la capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E) en la capa más interior. Concretamente, el tubo multicapa del segundo aspecto tiene la capa (a) dispuesta en la capa más exterior y las



capas (c) y (d) dispuestas entre las capas (a) y (e).

Además, en el tubo multicapa del primer aspecto, la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2) está dispuesta sobre al menos un lado adyacente a la capa (c) que contiene el EVOH (C). Puede obtenerse adhesión superior entre capas disponiendo la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2) sobre al menos un lado adyacente a la capa (c) que contiene el EVOH (C) y, en el caso de coextruir con el EVOH (C), la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2) y el polímero que contiene flúor (E), puede garantizarse estabilidad de procesamiento adecuada a lo largo de un amplio intervalo de temperatura de procesamiento. Concretamente, el tubo multicapa del segundo aspecto tiene la capa (b) dispuesta sobre al menos un lado adyacente a la capa (c).

Además, en un tubo multicapa del segundo aspecto, además de permitir impermeabilidad química superior, resistencia al combustible deteriorado y resistencia a elución de monómeros u oligómeros y similares disponiendo una capa eléctricamente conductora que comprende una composición de polímero que contiene flúor que contiene una carga eléctricamente conductora en la capa más interior del tubo multicapa, en el caso de usar el tubo multicapa como una tubería de tubo de combustible, puede evitarse la ignición de combustible provocada por chispas que se producen debido a fricción interna del combustible que circula a través de la tubería o fricción con la pared del tubo. En ese momento, como resultado de una capa que contiene una resina termoplástica que no tiene conductividad eléctrica que se dispone en el exterior de la capa eléctricamente conductora mencionada anteriormente, tanto la resistencia al impacto a baja temperatura como la conductividad eléctrica pueden realizarse, mientras que también resulta ventajoso económicamente. Además, el polímero que contiene flúor al que se hace referencia en este caso incluye el polímero que contiene flúor (E) que tiene un grupo funcional en la cadena molecular del mismo, mientras que también hace referencia a polímeros que contienen flúor que no tienen un grupo funcional que va a describirse posteriormente.

Los detalles respecto a la conductividad eléctrica y a la carga eléctricamente conductora son iguales que los del tubo multicapa del primer aspecto.

Aunque no se puede definir de manera uniforme como resultado de variar según el tipo de carga eléctricamente conductora usada, el contenido de la carga eléctricamente conductora es normalmente de manera preferible de 3 partes en masa a 30 partes en masa basándose en 100 partes de polímero que contiene flúor desde el punto de vista de equilibrio adecuado entre conductividad eléctrica, fluidez, resistencia mecánica y similares.

Además, la resistencia específica de superficie de un producto de extrusión de fundido de la carga eléctricamente conductora es preferiblemente de  $10^8 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos y más preferiblemente de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos desde el punto de vista de obtener rendimiento antiestático adecuado. Sin embargo, la adición de la carga eléctricamente conductora mencionada anteriormente invita fácilmente a reducciones de la resistencia y de la fluidez. Por consiguiente, el contenido de la carga eléctricamente conductora mencionada anteriormente se hace preferiblemente lo más bajo posible siempre que se obtenga el nivel objetivo de conductividad eléctrica.

En el tubo multicapa del segundo aspecto, aunque no existen limitaciones particulares sobre el grosor de cada capa, y puede ajustarse correspondiendo al tipo de polímero que compone cada capa y al número de capas y a la aplicación y así sucesivamente de todo el tubo multicapa, el grosor de cada capa se determina considerando propiedades tales como impermeabilidad química, resistencia al impacto a baja temperatura y flexibilidad del tubo multicapa. En general, el grosor de la capa (a), la capa (b), la capa (c), la capa (d) y la capa (e) es respectivamente del 3 % al 90 % del grosor total del tubo multicapa. Los grosores de la capa (c), la capa (d) y la capa (e) son respectivamente más preferiblemente del 5 % al 50 %, e incluso más preferiblemente del 7 % al 30 %, del grosor total del tubo multicapa considerando un equilibrio adecuado entre resistencia al impacto a baja temperatura e impermeabilidad química.

No existen limitaciones particulares sobre el número total de capas del tubo multicapa del segundo aspecto siempre que comprenda al menos cinco capas que tengan la capa (a) que contiene la poliamida alifática (A), la capa (b) que contiene la composición de poliamida 6 (B1) y/o la composición de poliamida 6/66/12 (B2), la capa (c) que contiene EVOH (C), la capa (d) que contiene la composición de poliamida semiaromática (D1) o la composición de poliamida semiaromática (D2), y la capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E). Asimismo, además de las cinco capas que consisten en la capa (a), la capa (b), la capa (c), la capa (d) y la capa (e), el tubo multicapa del segundo aspecto también puede tener una capa o dos o más capas que comprendan otras resinas termoplásticas para obtener un tubo multicapa que impartan funciones adicionales o es económicamente ventajoso. Aunque el número de capas del tubo multicapa del segundo aspecto es de cinco o más, el número de capas es preferiblemente de 8 o menos y más preferiblemente de 6 a 7 a partir del mecanismo de los dispositivos de producción del tubo.

Los ejemplos de otras resinas termoplásticas además de la poliamida alifática (A), la poliamida semiaromática (d1) y la poliamida semiaromática (d2) en los tubos multicapa del primer aspecto y el segundo aspecto incluyen poli(meta-xililenadipamida) (poliamida MXD6), poli(meta-xililentereftalamida) (poliamida MXDT), poli(meta-xililenisoftalamida) (poliamida MXDI), poli(meta-xililhexahidrotereftalamida) (poliamida MXDT(H)), poli(meta-xililenaftalamida)

(poliamida MXDN), poli(para-xililenadipamida) (poliamida PXD6), poli(para-xililentereftalamida) (poliamida PXDT), poli(para-xililenoftalamida) (poliamida PXDI), poli(para-xililhexahidrotereftalamida) (poliamida PXDT(H)), poli(para-xililenoftalamida) (poliamida PXDN), poli(para-fenilentereftalamida) (poliamida PPTA), poli(para-fenilenoftalamida) (poliamida PPIA), poli(meta-fenilentereftalamida) (poliamida PMTA), poli(meta-fenilenoftalamida) (poliamida PMIA), poli(2,6-naftalendimetilenadipamida) (poliamida 2,6-BAN6), poli(2,6-naftalendimetilentereftalamida) (poliamida 2,6-BANT), poli(2,6-naftalendimetilenoftalamida) (poliamida 2,6-BANI), poli(2,6-naftalendimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 2,6-BANT(H)), poli(2,6-naftalendimetilenoftalamida) (poliamida 2,6-BANN), poli(1,3-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,3-BAC6), poli(1,3-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,3-BAC8), poli(1,3-ciclohexanodimetilenzelamida) (poliamida 1,3-BAC9), poli(1,3-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,3-BAC10), poli(1,3-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,3-BAC12), poli(1,3-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,3-BACT), poli(1,3-ciclohexanodimetilenoftalamida) (poliamida 1,3-BACI), poli(1,3-ciclohexanodimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,3-BACT(H)), poli(1,3-ciclohexanodimetilenoftalamida) (poliamida 1,3-BACN), poli(1,4-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,4-BAC6), poli(1,4-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,4-BAC8), poli(1,4-ciclohexanodimetilenzelamida) (poliamida 1,4-BAC9), poli(1,4-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,4-BAC10), poli(1,4-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,4-BAC12), poli(1,4-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,4-BACT), poli(1,4-ciclohexanodimetilenoftalamida) (poliamida 1,4-BACI), poli(1,4-ciclohexanodimetilhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,4-BACT(H)), poli(1,4-ciclohexanodimetilenoftalamida) (poliamida 1,4-BACN), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACM6), poli(4,4'-metilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACM8), poli(4,4'-metilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACM9), poli(4,4'-metilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACM10), poli(4,4'-metilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACM12), poli(4,4'-metilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACM14), poli(4,4'-metilbisciclohexilhexadecamida) (poliamida PACM16), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACM18), poli(4,4'-metilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACMT), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACMI), poli(4,4'-metilbisciclohexilhexahidrotereftalamida) (poliamida PACMT(H)), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACMN), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilenoftalamida) (poliamida MACM6), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilensuberamida) (poliamida MACM8), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilenzelamida) (poliamida MACM9), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilensebacamida) (poliamida MACM10), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilendodecamida) (poliamida MACM12), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilentereftalamida) (poliamida MACM14), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilhexadecamida) (poliamida MACM16), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilenoctadecamida) (poliamida MACM18), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilentereftalamida) (poliamida MACMT), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilenoftalamida) (poliamida MACMI), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilhexahidrotereftalamida) (poliamida MACMT(H)), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexilenoftalamida) (poliamida MACMN), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACP6), poli(4,4'-propilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACP8), poli(4,4'-propilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACP9), poli(4,4'-propilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACP10), poli(4,4'-propilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACP12), poli(4,4'-propilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACP14), poli(4,4'-propilbisciclohexilhexadecamida) (poliamida PACP16), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACP18), poli(4,4'-propilbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACPT), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACPI), poli(4,4'-propilbisciclohexilhexahidrotereftalamida) (poliamida PACPT(H)), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoftalamida) (poliamida PACPN), poli(isoforona-adipamida) (poliamida IPD6), poli(isoforona-suberamida) (poliamida IPD8), poli(isoforona-azelamida) (poliamida IPD9), poli(isoforona-sebacamida) (poliamida IPD10), poli(isoforona-dodecamida) (poliamida IPD12), poli(isoforona-tereftalamida) (poliamida IPDT), poli(isoforona-isoftalamida) (poliamida IPDI), poli(isoforona-hexahidrotereftalamida) (poliamida IPDT(H)), poli(isoforona-naftalamida) (poliamida IPDN), poli(tetrametilentereftalamida) (poliamida 4T), poli(tetrametilenoftalamida) (poliamida 4I), poli(tetrametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 4T(H)), poli(tetrametilenoftalamida) (poliamida 4N), poli(pentametilentereftalamida) (poliamida 5T), poli(pentametilenoftalamida) (poliamida 5I), poli(pentametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 5T(H)), poli(pentametilenoftalamida) (poliamida 5N), poli(hexametilentereftalamida) (poliamida 6T), poli(hexametilenoftalamida) (poliamida 6I), poli(hexametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 6T(H)), poli(hexametilenoftalamida) (poliamida 6N), poli(2-metilpentametilentereftalamida) (poliamida M5T), poli(2-metilpentametilenoftalamida) (poliamida M5I), poli(2-metilpentametilhexahidrotereftalamida) (poliamida M5T(H)), poli(2-metilpentametilenoftalamida) (poliamida M5N), poli(nonametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 9T(H)), poli(2-metiloctametilhexahidrotereftalamida) (poliamida M8T(H)), poli(trimetilhexametilenoftalamida) (poliamida TMH), poli(trimetilhexametilhexahidrotereftalamida) (poliamida TMHT(H)), poli(decametilenoftalamida) (poliamida 10I), poli(decametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 10T(H)), poli(undecametilenoftalamida) (poliamida 11I), poli(undecametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 11T(H)), poli(dodecametilenoftalamida) (poliamida 12I), poli(dodecametilhexahidrotereftalamida) (poliamida 12T(H)), y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de monómeros de materia prima de estas poliamidas y/o monómeros de materia prima de la poliamida alifática mencionada anteriormente (A).

Además, los ejemplos incluyen polímeros que contienen flúor que no contienen un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), politetrafluoroetileno (PTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter) (PFA), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-

perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (EFEP), copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (THV), copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de clorotrifluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno, copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CPT), copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno y copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno.

En el caso del tubo multicapa que tiene la capa (e) que contiene el polímero que contiene flúor (E) que contiene el grupo funcional mencionado anteriormente que tiene reactividad con un grupo amino, disponer una capa que comprende un polímero que contiene flúor que no contiene un grupo funcional en el interior de la capa (e) hace posible realizar resistencia al impacto a baja temperatura, impermeabilidad química y resistencia al agrietamiento provocado por tensión ambiental, mientras resulta también económicamente ventajoso. Además, el polímero que contiene flúor (E) que tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino introducido en la cadena molecular del mismo no está contenido en capas distintas de la capa (e).

Además, los ejemplos adicionales incluyen resinas a base de poliolefina tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), polibuteno (PB), polimetilpenteno (TPX), copolímero de etileno-propileno (EPR), copolímero de etileno-buteno (EBR), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero de ácido etilenoacrilato (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrilato (EMAA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), copolímero de etileno-metacrilato de metilo (EMMA) o copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), resinas a base de poliestireno tales como poliestireno (PS), poliestireno sindiotáctico (SPS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno (MS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno-butadieno (MBS), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de estireno-isopreno (SIR), copolímero de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), las resinas a base de poliolefina y resinas a base de poliestireno mencionadas anteriormente que contienen un grupo funcional tal como grupos carboxilo y sales metálicas del mismo (sales de Na, Zn, K, Ca y Mg) tales como aquellas de ácido acrílico, ácido metacrilato, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico o ácido endobis[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, grupo anhídrido de ácidos tales como aquellos de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico o anhídrido endobis[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, grupos epoxilo tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, etacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo o citraconato de glicidilo, u otro grupo funcional, resinas a base de poliéster tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(isoftalato de etileno) (PEI), copolímero de poli(tereftalato de etileno-isoftalato de etileno) (PET/PEI), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de ciclohexendimetileno) (PCT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(naftalato de butileno) (PBN), poliarilato (PAR), poliéster de cristal líquido (LCP), ácido poliláctico (PLA) o ácido poliglicólico (PGA), resinas a base de poliéter tales como poliacetato (POM) o polifenilén éter (PPO), resinas a base de polisulfona tales como polisulfona (PSU), poliéter sulfona (PESU) o polifenilsulfona (PPSU), resinas a base de politioéter tales como poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o politioéter sulfona (PTES), resinas a base de policetona tales como policetona (PK), poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter éter cetona (PEEEK), poliéter éter cetona cetona (PEEKK), poliéter cetona cetona cetona (PEKKK) o poliéter cetona éter cetona cetona (PEKEKK), resinas a base de polinitrilo tales como poli(acrilonitrilo) (PAN), polimetacrilonitrilo, copolímero de acrilonitrilo-estireno (AS), copolímero de metacrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), resinas a base de polimetacrilato tales como polimetacrilato de metilo (PMMA) o metacrilato de polietileno (PEMA), resinas a base de éster polivinílico tales como poli(acetato de vinilo) (PVAc), resinas a base de poli(cloruro de vinilo) tales como poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno o copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo, resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas a base de policarbonato tales como policarbonato (PC), resinas a base de poliimida tales como poliimida termoplástica (TPI), poliéter imida, poliéster imida, poliamida imida (PAI) o poliéster amida imida, resinas basadas en poliuretano termoplásticas, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéster.

Además, en el primer aspecto del tubo multicapa, entre los ejemplos mencionados anteriormente de resina termoplástica, se usan preferiblemente resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de politioéter, resina a base de poliolefina y polímero a base de flúor que tienen un punto de fusión de 290°C o menos

desde el punto de vista de la estabilidad del fundido de EVOH (C).

Además, en el segundo aspecto del tubo multicapa, entre los ejemplos mencionados anteriormente de resinas termoplásticas, se usan preferiblemente resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polioéter, resina a base de poliolefina y polímero a base de flúor que no contiene un grupo funcional desde el punto de vista de estabilidad del fundido de EVOH (C).

Además, puede laminarse un material de base arbitraria distinto de una resina termoplástica, cuyos ejemplos incluyen papel, materiales metálicos, láminas o películas de plásticos no orientadas, orientadas uniaxialmente u orientadas biaxialmente, material textil tejido, material textil no tejido, fibra metálica y madera. Los ejemplos de materiales metálicos incluyen materiales hechos de un metal tal como aluminio, hierro, cobre, níquel, oro, plata, titanio, molibdeno, magnesio, manganeso, plomo, estaño, cromo, berilio, tungsteno o cobalto, compuestos metálicos de los mismos, y aleaciones tales como acero inoxidable u otro acero de aleación, aleación de aluminio, aleaciones de cobre tales como aleación de latón o bronce o níquel que se componen de dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de métodos usados para producir el tubo multicapa incluyen un método de extrusión del fundido usando varias máquinas de extrusión correspondientes al número de capas o al número de materiales seguido por de la laminación simultánea dentro o fuera de una boquilla (método de coextrusión), y un método de producir de manera preliminar un tubo de una única capa o un tubo multicapa producido según el método mencionado anteriormente, y después integrar secuencialmente la resina y laminar sobre el exterior usando un adhesivo según sea necesario (método de recubrimiento). El tubo multicapa se produce según el método de coextrusión en el que un tubo que tiene una estructura multicapa se produce en una única etapa mediante coextrusión de cada tipo de material en el estado fundido y después someter ambos a unión de fusión térmica (adhesión en estado fundido). Concretamente, el método para producir el tubo multicapa según la presente invención comprende un procesamiento de coextrusión.

Además, en el caso de que el tubo multicapa resultante tenga una forma compleja o se use en forma de un producto moldeado sometiendo a flexión térmica tras el procesamiento, el producto moldeado objetivo puede obtenerse llevando a cabo un tratamiento térmico durante de 0,01 horas a 10 horas tras formar el tubo multicapa mencionado anteriormente a una temperatura menor que el punto de fusión más bajo de los puntos de fusión de las resinas que componen el tubo con el fin de eliminar la deformación permanente del producto moldeado.

El tubo multicapa puede tener una región ondulada. Una región ondulada se refiere a una región formada para dar una conformación en forma de onda, una conformación abullonada, una conformación de acordeón o una conformación corrugada. La región ondulada puede proporcionarse a lo largo de toda la totalidad del tubo multicapa o proporcionarse sólo parcialmente en una región intermedia adecuada. La región ondulada puede formarse fácilmente formando en primer lugar un tubo recto y después sometiendo el tubo a moldeado para dar la forma de una conformación ondulada recomendada. La presencia de esta región ondulada permite que el tubo multicapa absorba los impactos y facilita el montaje. Además, la región ondulada también puede dotarse de un componente necesario tal como un conector o puede formarse para dar una conformación en L o una conformación en U mediante un procesamiento de doblado.

Puede disponerse un elemento sólido o un protector de tipo de esponja (protector) sobre toda o una porción de la periferia exterior del tubo multicapa moldeado de esta manera considerando el daño provocado por salpicaduras, por desgaste con otros componentes y por resistencia al fuego, y los ejemplos de materiales que componen el elemento protector incluyen caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo (IIR), caucho de cloropreno (CR), caucho de butadieno carboxilado (XBR), caucho de cloropreno carboxilado (XCR), caucho de epiclohidrina (ECO), caucho de butadieno-acrilonitrilo (NBR), caucho de butadieno-acrilonitrilo hidrogenado (HNBR), caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado (XNBR), mezclas de NBR y poli(cloruro de vinilo), caucho de isopreno-acrilonitrilo (NIR), caucho de polietileno clorado (CM), caucho de polietileno clorosulfonato (CSM), caucho de etileno-propileno (EPR), caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de etileno-acetato de vinilo (EVM), caucho mixto de NBR y EPDM, caucho acrílico (ACM), caucho acrílico de etileno (AEM), caucho de butadieno-acrilato (ABR), caucho de butadieno-estireno (SBR), caucho de butadieno-estireno carboxilado (XSBR), caucho de isopreno-estireno (SIR), caucho de butadieno-estireno-isopreno (SIBR), caucho de uretano, caucho de silicona (MQ, VMQ), caucho fluorado (FKM, FFKM), caucho fluorado de silicona (FVMQ) y elastómeros termoplásticos a base de cloruro de vinilo, a base de olefina, a base de éster, a base de uretano y a base de amida. El elemento protector puede estar en forma de un cuerpo poroso de tipo esponja producido mediante una técnica conocida. El uso del elemento protector en forma de un cuerpo poroso permite la formación de un elemento protector que es ligero y demuestra propiedades aislantes térmicas superiores. Además, también pueden reducirse los costes de material. Alternativamente, la resistencia del elemento protector puede mejorarse añadiendo fibra de vidrio y similares. No existen limitaciones particulares sobre la conformación del elemento protector, y normalmente es un elemento tubular o es un elemento de tipo bloque que tiene una hendidura en la que se inserta un elemento tubular o un tubo multicapa. En el caso de un elemento tubular, el tubo multicapa puede insertarse posteriormente en un elemento tubular fabricado preliminarmente, o el elemento tubular puede recubrirse por extrusión sobre el tubo multicapa seguido por adherir los dos componentes para producir el elemento protector. Con el fin de adherir los dos componentes, recubriendo un adhesivo sobre la superficie interna del elemento

protector o sobre la superficie indentada mencionada anteriormente según sea necesario, insertando o ajustando el tubo multicapa en la misma y adhiriendo los dos componentes, se forma una estructura en la que se integran el tubo multicapa y el elemento protector en una única unidad. Además, el elemento protector también puede reforzarse con metal y similar.

5 Aunque el diámetro exterior del tubo multicapa está diseñado con un grosor que evita aumentos de la cantidad de permeación química considerando la velocidad de flujo de un producto químico (tal como un combustible como gasolina que contiene alcohol), es capaz de mantener la presión de estallido de un tubo normal, y es capaz de mantener la flexibilidad hasta un grado que facilite el trabajo de montaje del tubo y dé como resultado resistencia a la vibración favorable durante el uso, no existen limitaciones particulares sobre el mismo. El diámetro exterior es preferiblemente de 4 mm a 300 mm, el diámetro interior es preferiblemente de 3 mm a 250 mm, y el grosor de pared es preferiblemente de 0,5 mm a 25 mm.

15 El tubo multicapa de la presente realización puede usarse en diversos tipos de aplicaciones, incluyendo componentes mecánicos tales como partes de automóviles, aplicaciones para motores de combustión interna o carcasas para herramientas eléctricas, así como materiales industriales, materiales de construcción, componentes eléctricos y electrónicos, aplicaciones sanitarias, alimentos, suministros de casa y de oficina, componentes de materiales de construcción y piezas de mobiliario.

20 Además, el tubo multicapa de la presente invención es preferible para su uso como tubo de transporte de productos químicos líquidos debido a su impermeabilidad química superior. Los ejemplos de productos químicos líquidos incluyen disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno, disolventes a base de alcohol y fenol tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol o polipropilenglicol, disolventes a base de éter tales como dimetil éter, dipropil éter, metil t-butil éter, etil t-butil éter, dioxano o tetrahidrofurano, disolventes a base de halógeno tales como cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, percloroetileno, monocloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, percloroetano o clorobenceno, disolventes a base de cetona tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona o acetofenona, gasolina, queroseno, gasolina diésel, gasolina que contiene alcohol, gasolina que contiene oxígeno, combinada con etil t-butil éter, gasolina que contiene amina, gasolina ácida, líquido de frenos a base de aceite de ricino, líquido de frenos a base de glicol éter, líquido de frenos a base de éster de borato, líquido de frenos para el frío, líquido de frenos a base de silicona, líquido de frenos a base de aceite mineral, aceite para dirección asistida, aceite que contiene sulfuro de hidrógeno, líquido limpiaparabrisas, refrigerante del motor, disoluciones de urea, agentes farmacéuticos, tinta y pintura. El tubo multicapa es preferible para su uso como tubo usado para transportar los productos químicos líquidos mencionados anteriormente, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen tubos de combustibles tales como un tubo de alimentación, un tubo de retorno, un tubo de evaporación, un tubo de llenado de combustible, un tubo ORVR, un tubo de reserva o un tubo de ventilación, un tubo de petróleo, un tubo de extracción de petróleo, un tubo de frenos, un tubo de líquido limpiaparabrisas, un tubo de refrigerante del motor (LLC), un tubo del tanque de reserva, un tubo de transporte de la disolución de urea, agua refrigerante o un tubo enfriador de refrigerante, un tubo de refrigerante de aire acondicionado, un tubo calentador, un tubo de calentamiento de carreteras, un tubo de calentamiento del suelo, un tubo de suministro de infraestructuras, un extintor de incendios o un tubo de equipos de extinción, un tubo de equipos de enfriamiento médico, tinta, un tubo de pulverización de pintura y otros tubos de productos químicos líquidos. El tubo multicapa se usa particularmente de manera preferible como tubo de combustible. Concretamente, la presente invención incluye el uso del tubo multicapa mencionado anteriormente de la presente invención como tubo de combustible.

#### 45 Ejemplos

Aunque lo siguiente proporciona una explicación detallada de la presente invención indicando ejemplos y ejemplos comparativos de los mismos, la presente invención no se limita a eso.

50 Además, los métodos de análisis y medición usados en los ejemplos y ejemplos comparativos así como los materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se indican a continuación.

55 Se midieron las propiedades de resinas a base de poliamida según los métodos indicados a continuación.

[Viscosidad relativa]

60 Se midió la viscosidad relativa conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones del 96 % de ácido sulfúrico, una concentración de poliamida del 1 % y una temperatura de 25°C.

[Concentración del grupo amino terminal]

65 Se colocó una cantidad recomendada de muestra de poliamida en un matraz de Erlenmeyer equipado con una llave de cierre y, tras añadir 40 ml de un disolvente de fenol/metanol preparado preliminarmente (razón en volumen: 9/1), se disolvió la muestra agitando con un agitador magnético y se valoró la disolución resultante con ácido clorhídrico 0,05 N usando azul de timol para que el indicador determinara la concentración del grupo amino terminal.

[Concentración de grupo carboxilo terminal]

5 Se colocó una cantidad recomendada de muestra de poliamida en un matraz en forma de pera de tres bocas y, tras añadir 40 ml de alcohol bencílico, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado hasta 180°C en presencia de nitrógeno fluido. Tras disolver mediante agitación con un motor de agitación unido a la porción superior del matraz, se valoró la disolución con disolución de hidróxido de sodio 0,05 N usando fenolftaleína para que el indicador determinara la concentración de grupo carboxilo terminal.

10 Se midieron las propiedades de polímeros que contenían flúor según los métodos indicados a continuación.

[Composición de polímero que contiene flúor]

15 Se midió la composición de polímero que contenía flúor mediante análisis de RMN del fundido, análisis del contenido en flúor y espectro de absorción de infrarrojos.

[Número de grupos carbonato terminal en polímero que contiene flúor]

20 Se determinó el número de grupos carbonato terminales en polímero que contenía flúor midiendo la absorbancia de picos que aparecían a una longitud de onda de absorción de  $1817\text{ cm}^{-1}$  que pertenecía a los grupos carbonilo de grupos carbonato (-OC(=O)O-) usando análisis de espectro de absorción de infrarrojos, y calculando después el número de grupos carbonato por  $10^6$  átomos de carbono presentes en la cadena principal del polímero que contenía flúor según la ecuación indicada a continuación.

25  $[N.^\circ \text{ de grupos carbonato por } 10^6 \text{ átomos de carbono de la cadena principal en polímero que contiene flúor}] = 500 AW/\epsilon df$

A: absorbancia de grupo carbonato (-OC(=O)O-) pico

30  $\epsilon$ : coeficiente de extinción molar de grupo carbonato (-OC(=O)O-) [ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] ( $\epsilon = 170$  tal como se determina usando el compuesto modelo)

W: peso molecular de la composición promedio tal como se calcula a partir de la composición de monómero

35 d: densidad de la película [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

f: grosor de la película [mm]

Además, se midieron propiedades de tubos multicapa según los métodos indicados a continuación.

40 [Resistencia al impacto a baja temperatura]

Se llevó a cabo una prueba de impacto a -40°C según el método descrito en la norma VW TL 52435 6.5.

45 [Resistencia al combustible deteriorado]

50 Se llevó a cabo una prueba de resistencia a combustible deteriorado según el método descrito en la norma SAE J-2260 7.8. Tras las pruebas, los tubos se sometieron a una prueba de impacto a -40°C según el método descrito en la norma SAE J-2260 7.5, y se consideró que la resistencia al combustible deteriorado era superior en el caso de romperse 0 de 10 tubos de ensayo.

[Resistencia a la permeación química (gasolina que contiene alcohol (CE10))]

55 Se selló un extremo de un tubo cortado a una longitud de 200 mm seguido por llenado del tubo con gasolina que contenía alcohol (CE10) obtenida mezclando el combustible C (razón en volumen de isooctano/tolueno=50/50) y etanol a una razón en volumen de 90/10, y sellando el extremo restante del tubo. Posteriormente, se midió la masa total del tubo llenado seguido de la colocación del tubo de ensayo en un horno a 60°C y de la medición del cambio en masa cada día. Se calculó la cantidad permeada de gasolina que contenía alcohol (CE10) ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ) dividiendo el cambio de masa al día entre el área de superficie de la capa interior del tubo.

60 [Resistencia a la permeación química (gasolina que contiene alcohol (CE85))]

65 Se selló un extremo de un tubo cortado a una longitud de 200 mm seguido del llenado del tubo con gasolina que contenía alcohol (CE85) obtenida mezclando el combustible C (razón en volumen de isooctano/tolueno=50/50) y etanol a una razón en volumen de 15/85, y sellando el extremo restante del tubo. Posteriormente, se midió la masa total del tubo llenado seguido de la colocación del tubo de ensayo en un horno a 60°C y de la medición del cambio

en masa cada día. Se calculó la cantidad permeada de gasolina que contenía alcohol (CE85) ( $\text{g/m}^2\cdot\text{día}$ ) dividiendo el cambio de masa al día entre el área de superficie de la capa interior del tubo.

[Adhesión entre capas]

5 Se cortó adicionalmente un tubo cortado a una longitud de 200 mm a la mitad en la dirección longitudinal para preparar una pieza de prueba. Se llevó a cabo una prueba de pelado a  $180^\circ$  a una velocidad de tracción de 50 mm/min usando un probador universal (Tensilon UTM III-200 fabricado por Orientec Co., Ltd.). Se evaluó la adhesión entre capas leyendo resistencia al pelado del máximo local de una curva S-S.

10 [Durabilidad de la adhesión entre capas]

Se colocó un tubo cortado a una longitud de 200 mm en un horno a  $160^\circ\text{C}$  y se trató durante 12 minutos. Se evaluó la adhesión entre capas del tubo tras retirarlo del horno según el método descrito anteriormente. Se consideró que la resistencia al pelado tras el tratamiento térmico de 20 N/cm o más indicaba la durabilidad de la adhesión superior entre capas.

[Resistencia de elución de monómeros/oligómeros]

20 Se selló un extremo de un tubo cortado a una longitud de 0,5 m seguido del llenado del tubo con gasolina que contenía alcohol (CE10) obtenida mezclando el combustible C (razón en volumen de isoctano/tolueno=50/50) y etanol a una razón en volumen de 90/10, y sellando el extremo restante del tubo. Posteriormente, se colocó el tubo de ensayo en un horno a  $60^\circ\text{C}$  y se trató durante 48 horas. Tras la finalización del tratamiento, se enfrió la gasolina que contenía alcohol presente en el tubo tras haberse retirado del horno a  $0^\circ\text{C}$  durante 24 horas seguido de la filtración a través de un filtro que tenía un diámetro de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$  (material: poliéter sulfona) y de la medición de la masa del material atrapado en el filtro. Se calculó la cantidad de monómero y oligómero eluidos ( $\text{g/m}^2\cdot\text{día}$ ) dividiendo la masa de material atrapado en el filtro entre el número de días de tratamiento y el área de superficie interior del tubo. Además, tras la finalización del tratamiento, se observó visualmente el color de gasolina que contenía alcohol que escapó del interior del tubo.

30 [Materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos]

Producción de composición de poliamida A12 (A-1)

35 Se mezclaron preliminarmente un modificador del impacto en forma de copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (JSR T7761P, JSR Corp., módulo elástico de flexión tal como se mide conforme a la norma ISO 178: 5 MPa), un antioxidante en forma de trietilenglicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] (Irganox 245, BASF Japan, Ltd.), y un estabilizador del procesamiento a base de fósforo en forma de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (Irgafos 168, BASF Japan, Ltd.) con poliamida 12 (a-1) (Ubesta 3030UX1, Ube Industries, Ltd., viscosidad relativa: 2,21), seguido del suministro a una amasadora del fundido de doble husillo (modelo TEX44, Japan Steel Works, Ltd.) mientras se inyecta un plastificante en forma de butilamida de ácido bencensulfónico con una bomba de volumen constante en una ubicación intermedia del cilindro de la amasadora del fundido de doble husillo, del amasado del fundido a una temperatura de cilindro de desde  $180^\circ\text{C}$  hasta  $260^\circ\text{C}$  y de la extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, seguido del enfriamiento mediante introducción en un baño de agua, corte y secado a vacío para obtener gránulos de una composición de poliamida 12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes del 85 % en masa de poliamida 12, el 10 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de plastificante (esta composición de poliamida 12 va a denominarse a continuación en el presente documento (A-1)).

50 Producción de composición de poliamida 12 (A-2)

Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 85 % en masa de poliamida 12 y el 15 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de no usar un plastificante y cambiar la cantidad de modificador del impacto añadido en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 12 va a denominarse a continuación en el presente documento (A-2)).

Producción de composición de poliamida eléctricamente conductora 12 (A-3)

60 Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida eléctricamente conductora 12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 60 % en masa de poliamida 12, el 20 % en masa de modificador del impacto y el 20 % en masa de carga eléctricamente conductora usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (a-1) por poliamida 12 (a-2) (Ubesta 3020U, Ube Industries, Ltd., viscosidad relativa: 1,86), usando una carga eléctricamente conductora en forma de negro de

65

carbono (Vulcan XD-72, Cabot Corp.), no usando un plastificante y cambiando la temperatura de cilindro de desde 260°C hasta 270°C en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida eléctricamente conductora 12 va a denominarse a continuación en el presente documento (A-3)).

#### 5 Producción de poliamida 610 (a-3) o (b-3)

Se cargaron 17,6 kg de una disolución acuosa al 50 % en masa de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico y 40,0 g de 1,6-hexanodiamina en un recipiente de reacción resistente a la presión que tenía un volumen interno de 70 litros y equipado con un agitador y, después de reemplazar el interior del tanque de polimerización con nitrógeno, se calentó el tanque de polimerización hasta 220°C seguido de la agitación a esa temperatura de modo que el sistema de reacción se volvió homogéneo. A continuación, se elevó la temperatura dentro del tanque de polimerización hasta 270°C y se llevó a cabo la polimerización durante 2 horas con agitación y regulando la presión dentro del tanque hasta 1,7 MPa. Posteriormente, la presión volvió a presión normal a lo largo del transcurso de aproximadamente 2 horas seguido de la reducción de la presión hasta 53 kPa y de la realización de la polimerización durante 4 horas a presión reducida. A continuación, se introdujo nitrógeno en la autoclave y, después de restablecer la presión a presión normal, se extrajo el producto de reacción de una boquilla en el fondo del recipiente a presión en forma de una hebra que se cortó entonces para obtener gránulos. Se secaron los gránulos a presión reducida para obtener poliamida 610 que tenía una viscosidad relativa de 3,05, una concentración de grupo amino terminal de 50  $\mu\text{eq/g}$ , y una concentración del grupo carboxilo terminal de 14  $\mu\text{eq/g}$  (esta poliamida 610 va a denominarse a continuación en el presente documento (a-3) o (b-3)).

#### Producción de la composición de poliamida 610 (A-4)

Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 610 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 80 % en masa de poliamida 610, el 10 % en masa de modificador del impacto y el 10 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (a-1) por poliamida 610 (a-3) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 260°C hasta 270°C en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 610 va a denominarse a continuación en el presente documento (A-4)).

#### Producción de poliamida 612 (a-4) o (b-4)

Se obtuvieron gránulos de poliamida 612 que tenían una viscosidad relativa de 2,78, una concentración de grupo amino terminal de 51  $\mu\text{eq/g}$  y una concentración del grupo carboxilo terminal de 14  $\mu\text{eq/g}$  usando el mismo método que en la producción de poliamida 610 (a-3) con la excepción de cambiar los 17,6 kg de una disolución acuosa al 50 % en masa de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico a 19,2 kg de una disolución acuosa al 50 % en masa de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido dodecanodioico, y cambiar la cantidad de 1,6-hexanodiamina añadida desde 40,0 g hasta 43,5 g en la producción de poliamida 610 (a-3) (esta poliamida 612 va a denominarse a continuación en el presente documento (a-4) o (b-4)).

#### Producción de composición de poliamida 612 (A-5)

Se obtuvieron gránulos de la composición de poliamida 612 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 80 % en masa de poliamida 612, el 10 % en masa de modificador del impacto y el 10 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (a-1) por poliamida 612 (a-4) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 260°C hasta 270°C en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 612 va a denominarse a continuación en el presente documento (A-5)).

#### Producción de composición de poliamida 6 (B1-1)

Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 6 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 80 % en masa de poliamida 6, el 10 % en masa de modificador del impacto y el 10 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (a-1) por poliamida 6 (b-1) (Ube Nylon 1030B, Ube Industries, Ltd., viscosidad relativa: 3,89) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 260°C hasta 270°C en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 6 va a denominarse a continuación en el presente documento (B1-1)).

#### Producción de poliamida 6/66/12 (b-2)

Se colocaron 16,2 kg de caprolactama, 5,0 kg de una disolución acuosa al 50 % en masa de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico, y 2,5 kg de ácido 12-aminododecanoico en un recipiente de reacción resistente a la presión que tenía un volumen interno de 70 litros y equipado con un agitador seguido por el calentamiento hasta



100°C y la agitación a esa temperatura de modo que el sistema de reacción se volvió homogéneo. A continuación, se elevó la temperatura hasta 260°C seguido de la agitación durante 1 hora a una presión de 2,5 MPa. Posteriormente, se liberó la presión y se llevó a cabo una reacción de polimerización durante 2 horas a 260°C a presión normal mientras se permitía que la humedad se evaporara del recipiente de reacción seguido de la  
 5 realización adicional de la reacción de polimerización durante 7 horas a presión reducida a 260°C y 53 kPa. Tras la finalización de la reacción, se extrajo el producto de reacción de una boquilla en el fondo del recipiente a presión en forma de una hebra que se enfrió entonces introduciéndola en un tanque de agua y se cortó para obtener gránulos. Tras sumergir los gránulos en agua caliente para extraer y eliminar monómero sin reaccionar, se secaron los  
 10 gránulos a presión reducida para obtener poliamida 6/66/12 que tenía una viscosidad relativa de 4,01 (unidad de caproamida/unidad de hexametilenadipamida/unidad de dodecanamida = el 78/11/11 % en masa) (esta poliamida 6/66/12 va a denominarse a continuación en el presente documento (b-2)).

Producción de composición de poliamida 6/66/12 (B2-1)

15 Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 6/66/12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 50 % en masa de poliamida 6/66/12, el 30 % en masa de poliamida 610, el 15 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (a-1) por poliamida 6/66/12 (b-2) y poliamida 610 (b-  
 20 3) en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 6/66/12 va a denominarse a continuación en el presente documento (B2-1)).

Producción de composición de poliamida 6/66/12 (B2-2)

25 Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 6/66/12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 50 % en masa de poliamida 6/66/12, el 30 % en masa de poliamida 612, el 15 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) con la excepción de cambiar la poliamida 610 (b-3) por poliamida 612 (b-4) en la  
 30 producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) (esta composición de poliamida 6/66/12 va a denominarse a continuación en el presente documento (B2-2)).

Producción de composición de poliamida 6/66/12 (B2-3)

35 Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 6/66/12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 80 % en masa de poliamida 6/66/12, el 15 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) con la excepción de no usar poliamida 610 (b-3) en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) (esta  
 40 composición de poliamida 6/66/12 va a denominarse a continuación en el presente documento (B2-3)).

Producción de composición de poliamida 6/66/12 (B2-4)

45 Se obtuvieron gránulos de composición de poliamida 6/66/12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en el 100 % en masa de poliamida 6/66/12 usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) con la excepción de no usar poliamida 610 (b-3), el modificador del impacto o el plastificante en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) (esta composición de poliamida 6/66/12 va a denominarse a continuación  
 50 en el presente documento (B2-4)).

Producción de poliamida 6/12 (b-5)

Se obtuvo poliamida 6/12 (unidad de caproamida/unidad de dodecanamida = el 80/20 % en masa) que tenía una viscosidad relativa de 3,86 usando el mismo método que en la producción de poliamida 6/66/12 (b-2) con la excepción de cambiar los 16,2 kg de caprolactama, 5,0 kg de una disolución acuosa al 50 % en masa de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico, y 2,5 kg de ácido 12-aminododecanoico a 16,2 kg de caprolactama y 4,4 kg de ácido 12-aminododecanoico y añadir 2 kg de agua en la producción de poliamida 6/66/12  
 55 (b-2) (esta poliamida 6/12 va a denominarse a continuación en el presente documento (b-5)).

60 Producción de composición de poliamida 6/12 (B2-5)

Se obtuvieron gránulos de la composición de poliamida 6/12 que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 80 % en masa de poliamida 6/12, el 15 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de plastificante usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) con la excepción de cambiar la poliamida 6/66/12 (b-2) por poliamida 6/12 (b-5) y no usar poliamida 610 (b-3) en la  
 65

producción de la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) (esta poliamida 6/12 composición va a denominarse a continuación en el presente documento (B2-5)).

5 EVOH (C-1): Soamol DC3203, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., contenido en etileno: 32 % en moles, grado de saponificación: 99% en moles o más

Producción de poliamida semiaromática (d1-1)

10 Se colocaron 2,374 kg (15,0 mol) de 1,9-nonanodiamina, 2,374 kg (15,0 mol) de 2-metil-1,8-octanodiamina, 4,984 kg (30,0 mol) de ácido tereftálico, 65,9 g (0,54 mol) de ácido benzoico, 10,2 g (0,1 % en masa basándose en materia primas) de sodio hipofosfito monohidrato y 6,0 l de agua destilada en un autoclave seguido por reemplazo del aire dentro del autoclave con nitrógeno. Tras agitar durante 30 minutos a 100°C, se elevó la temperatura interna hasta 210°C a lo largo del transcurso de 2 horas. En este momento, la presión dentro de la autoclave aumentó hasta 2,2 MPa. Después de continuar reaccionando durante 1 hora en este estado, se elevó la temperatura hasta 230°C y posteriormente se mantuvo a una temperatura de 230°C durante 2 horas seguido de la liberación gradual de vapor de agua y de permitir reaccionar mientras se mantuvo la presión a 2,2 MPa. A continuación, se redujo la presión hasta 1,0 MPa a lo largo del transcurso de 30 minutos seguido de permitir reaccionar adicionalmente durante 1 hora para obtener un prepolímero. Entonces se secó este prepolímero durante 12 horas a 100°C a presión reducida, se trituró hasta un tamaño de 2 mm o menos y se sometió a polimerización en fase sólida durante 8 horas a 230°C y 0,013 kPa para obtener una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 265°C y una viscosidad relativa de 2,38 (poliamida 9T:M8T=50:50 % en moles) (esta poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-1)).

25 Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-1)

30 Se mezclaron preliminarmente un modificador del impacto en forma de copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (JSR T7761P, JSR Corp.), un antioxidante en forma de trietilenglicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] (Irganox 245, BASF Japan, Ltd.), y un estabilizador del procesamiento a base de fósforo en forma de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (Irgafos 168, BASF Japan, Ltd.) con poliamida semiaromática (d1-1), seguido del suministro a una amasadora del fundido de doble husillo (Model TEX44, Japan Steel Works, Ltd.), del amasado del fundido a una temperatura de cilindro de desde 240°C hasta 300°C y de la extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, y después del enfriamiento introduciéndola en un baño de agua, del corte y del secado a vacío para obtener gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto (esta composición de poliamida semiaromática va a denominarse a continuación en el presente documento (D1-1)).

Producción de poliamida semiaromática (d1-2)

40 Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 9T/M8T = el 85/15 % en moles) que tenía un punto de fusión de 305°C y una viscosidad relativa de 2,34 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) con la excepción de cambiar los 2,374 kg (15,0 mol) de 1,9-nonanodiamina y 2,374 kg (15,0 mol) de 2-metil-1,8-octanodiamina en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) por 4,036 kg (25,5 mol) de 1,9-nonanodiamina y 0,712 kg (4,5 mol) de 2-metil-1,8-octanodiamina y cambiar la temperatura de polimerización del sólido de desde 230°C hasta 250°C (esta poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-2)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-2)

50 Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d1-2) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 330°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-2)).

60 Producción de poliamida semiaromática (d1-3)

65 Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 9N/M8N = el 50/50 % en moles) que tenía un punto de fusión de 275°C y una viscosidad relativa de 2,37 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) con la excepción de cambiar los 4,984 kg (30,0 mol) de ácido tereftálico en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) por 6,486 kg (30,0 mol) de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (esta poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-3)).

## Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-3)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d1-3) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 310°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-3)).

## Producción de poliamida semiaromática (d1-4)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 10T = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 315°C y una viscosidad relativa de 2,33 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) con la excepción de cambiar los 2,374 kg (15 % en moles) de 1,9-nonanodiamina y 2,374 kg (15,0 mol) de 2-metil-1,8-octanodiamina en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) por 5,169 kg (30,0 mol) de 1,10-decanodiamina (esta poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-4)).

## Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-4)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d1-4) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 340°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-4)).

## Producción de poliamida semiaromática (d1-5)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 10T/11 = 60/40 % en moles) que tenía un punto de fusión de 255°C y una viscosidad relativa de 2,34 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) con la excepción de cambiar los 5,169 kg de 1,10-decanodiamina y 4,984 kg (30,0 mol) de ácido tereftálico en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) por 3,101 kg (18,0 mol) de 1,10-decanodiamina, 2,990 kg (18,0 mol) de ácido tereftálico y 2,416 kg (12,0 mol) de ácido 11-aminoundecanoico, y cambiar la temperatura de polimerización en fase sólida de desde 260°C hasta 200°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-5)).

## Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-5)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d1-5) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 290°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-5)).

## Producción de poliamida semiaromática (d1-6)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 10T/1010 = el 67/33 % en moles) que tenía un punto de fusión de 279°C y una viscosidad relativa de 2,37 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) con la excepción de cambiar los 4,984 kg (30,0 mol) de ácido tereftálico en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) por 3,324 kg (20,0 mol) de ácido tereftálico y 2,020 kg (9,99 mol) de ácido sebáico, y cambiar la temperatura de polimerización en fase sólida de desde 260°C hasta 220°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-6)).

## Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-6)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la

excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por la poliamida semiaromática (d1-6) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 310°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-6)).

5

Producción de poliamida semiaromática (d1-7)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 9T/M8T = el 50/50 % en moles) que tenía un punto de fusión de 265°C y una viscosidad relativa de 2,16 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-1) con la excepción de cambiar el tiempo de polimerización en fase sólida de desde 8 horas hasta 4 horas (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-7)).

10

Producción de composición de poliamida eléctricamente conductora semiaromática (D1-7)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida eléctricamente conductora semiaromática que comprendían 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 75 % en masa de poliamida semiaromática, el 20 % en masa de modificador del impacto y el 5 % en masa de carga eléctricamente conductora usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) por (d1-7), cambiar el copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico (JSR T7761P, JSR Corp.) por copolímero de etileno-1-buteno modificado con anhídrido maleico (Tafmer MH5010, Mitsui Chemicals, Inc.) y copolímero de etileno-1-buteno (Tafiner A-0550, Mitsui Chemicals, Inc.), usando una carga eléctricamente conductora en forma de nanotubos de carbono (NC7000, Nanocyl SA), y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 320°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-7)).

15

20

25

Producción de poliamida semiaromática (d1-8)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 6T/6I/66 = el 65/25/10 % en moles) que tenía un punto de fusión de 315°C y una viscosidad relativa de 2,38 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) con la excepción de cambiar los 5,169 kg (30,0 mol) de 1,10-decanodiamina y 4,984 kg (30,0 mol) de ácido tereftálico en la producción de poliamida semiaromática (d1-4) por 3,718 (32,0 mol) de 1,6-hexanodiamina, 3,240 kg (19,5 mol) de ácido tereftálico, 1,246 kg (7,5 mol) de ácido isoftálico y 0,438 kg (3,0 mol) de ácido adipico (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d1-8)).

30

35

Producción de composición de poliamida semiaromática (D1-8)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d1-8) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 340°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D1-8)).

40

45

Producción de poliamida semiaromática (d2-1)

Se cargaron 6,068 kg (30,0 mol) de ácido sebácico, 8,50 g (0,049 mol) de calcio hipofosfito y 2,19 g (0,025 mol) de acetato de sodio en un recipiente a presión que tenía un volumen interno de 40 litros y dotado de un agitador, un termómetro, un torquímetro, un manómetro, un puerto de alimentación de materia prima acoplado directamente a una bomba de diafragma, un puerto de entrada de gas nitrógeno, un puerto de liberación de presión, un regulador de la presión y un puerto de descarga de polímero, y se presurizó el recipiente de reacción hasta 0,3 MPa con gas nitrógeno que tenía pureza dentro del recipiente a presión del 99,9999 %, seguido de la repetición de un procedimiento que consistía en liberar el gas nitrógeno a presión normal cinco veces para reemplazar el nitrógeno, y entonces elevar la temperatura dentro del sistema mientras se agitaba a presión confinada. Tras elevar adicionalmente la temperatura hasta 190°C en presencia de una pequeña cantidad de flujo de nitrógeno, se añadieron gota a gota 4,086 kg (30,0 mol) de p-xililendiamina a lo largo del transcurso de 160 minutos mientras se agitaba. Durante este tiempo, se controló la presión dentro del sistema de reacción hasta 0,5 MPa y se elevó continuamente la temperatura interna hasta 295°C. Además, se retiró fuera del sistema el agua acumulada que acompañaba el goteo en la p-xililendiamina haciéndola pasar a través de un condensador parcial y enfriador. Tras la finalización del goteo de la p-xililendiamina, se redujo la presión hasta una presión normal a lo largo del transcurso de 60 minutos y, durante este tiempo, se mantuvo la temperatura dentro del recipiente a 300°C y se continuó la reacción durante 10 minutos. Posteriormente, se redujo la presión dentro del sistema de reacción hasta 79 kPa y se continuó una reacción de polimerización del fundido durante 40 minutos. Posteriormente, se detuvo la agitación y se presurizó el interior del sistema hasta 0,2 MPa con nitrógeno seguido de la extracción del policondensado de un

50

55

60

65

puerto en el fondo del recipiente a presión en forma de una hebra. Se enfrió inmediatamente el policondensado de tipo hebra, tras lo cual el policondensado de tipo hebra enfriado con agua se formó para dar gránulos con un granulador seguido del secado a presión reducida para obtener una poliamida semiaromática (poliamida PXD10 = el 100% en moles) que tenía puntos de ebullición a 281°C y 291°C (dos puntos de ebullición) y una viscosidad relativa de 2,47 (esta poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-1)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-1)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d1-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D1-1) por poliamida semiaromática (d2-1) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 320°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-1)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-2)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida PXD9 = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 270°C y una viscosidad relativa de 2,45 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) con la excepción de cambiar los 6,068 kg (30,0 mol) de ácido sebácico en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) por 5,647 kg (30,0 mol) de ácido azelaico (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-2)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-2)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-2) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 310°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-2)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-3)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida MXD10 = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 191°C y una viscosidad relativa de 2,46 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) con la excepción de cambiar los 4,086 kg (30,0 mol) de p-xililendiamina en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) por 4,086 kg (30,0 mol) de m-xililendiamina y cambiar la temperatura de polimerización de desde 300°C hasta 250°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-3)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-3)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-3) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 240°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-3)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-4)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida MXD12 = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 175°C y una viscosidad relativa de 2,40 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-3) con la excepción de cambiar los 6,068 kg (30,0 mol) de ácido sebácico en la producción de poliamida semiaromática (d2-3) por 6,488 kg (30,0 mol) de ácido dodecanodioico y cambiar la temperatura de polimerización de desde 250°C hasta 240°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-4)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-4)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-4) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 230°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-4)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-5)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida MXD10/PXD10 = el 70/30 % en moles) que tenía un punto de fusión de 215°C y una viscosidad relativa de 2,45 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) con la excepción de cambiar los 4,086 kg (30,0 mol) de p-xililendiamina en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) por 4,086 kg (30,0 mol) de una diamina mixta que consistía en m-xililendiamina y p-xililendiamina a una razón de 7:3 y cambiar la temperatura de polimerización de desde 300°C hasta 260°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-5)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-5)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-5) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 250°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-5)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-6)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida 2,6BAN12 = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 272°C y una viscosidad relativa de 2,33 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-4) con la excepción de cambiar los 4,086 kg (30,0 mol) de m-xililendiamina en la producción de poliamida semiaromática (d2-4) por 5,588 kg (30,0 mol) de 2,6-bis(aminometil)naftaleno y cambiar la temperatura de polimerización de desde 240°C hasta 300°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-6)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-6)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-6) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 310°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-6)).

Producción de poliamida semiaromática (d2-7)

Se obtuvo poliamida semiaromática (poliamida MXD6 = el 100 % en moles) que tenía un punto de fusión de 243°C y una viscosidad relativa de 2,45 usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) con la excepción de cambiar los 4,086 kg (30,0 mol) de p-xililendiamina en la producción de poliamida semiaromática (d2-1) por 4,086 kg (30,0 mol) de m-xililendiamina, cambiar los 6,086 kg (30,0 mol) de ácido sebácico por 4,384 kg (30,0 mol) de ácido adípico, y cambiar la temperatura de polimerización de desde 300°C hasta 275°C (este copolímero de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (d2-7)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (D2-7)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que comprendía 0,8 partes en masa de antioxidante y 0,2 partes en masa de estabilizador del procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en masa del 90 % en masa de poliamida semiaromática y el 10 % en masa de modificador del impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (D2-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (d2-1) en la producción de la composición de poliamida

semiaromática (D2-1) por poliamida semiaromática (d2-7) y cambiar la temperatura de cilindro de desde 320°C hasta 280°C (esta composición de poliamida semiaromática se denomina a continuación en el presente documento (D2-7)).

#### 5 Polímero que contiene flúor (E)

##### Producción de polímero que contiene flúor (E-1)

10 Se desgasificó un tanque de polimerización que tenía un volumen interno de 100 l y equipado con un agitador y se cargó con 92,1 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 16,3 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 73 g de (perfluoroetil)etileno  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$  y 10,1 g de anhídrido itacónico (IAH) seguido de la inyección de 9,6 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y 0,7 kg de etileno (E) a presión, de la elevación de la temperatura dentro del tanque de polimerización hasta 66°C y de la carga del tanque con 433  $\text{cm}^3$  de un iniciador de la polimerización en forma de disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 1 % en masa de t-butilperoxipivalato para 15 iniciar la polimerización. Se cargó continuamente un gas mixto de monómero de TFE y E a una razón de 60:40 (razón molar) en el tanque para mantener una presión constante durante la polimerización. Además, se cargó continuamente una cantidad de (perfluoroetil)etileno equivalente al 2,0 % en moles y una cantidad de IAH equivalente al 0,5 % en moles basándose en el número total de moles de TFE y E cargados en el tanque durante la polimerización en el tanque. Se redujo la temperatura dentro del tanque de polimerización hasta una temperatura 20 ambiente en el punto en el que se habían cargado 8,0 kg del gas mixto de monómero y 63 g de IAH en el tanque 5,5 horas tras el inicio de la polimerización seguido del purgado del tanque para que regresara a presión normal. Se colocó el polímero de tipo suspensión resultante que contenía flúor en un tanque de granulación de 200 l cargado con 75,0 kg de agua seguido del granulado eliminando mientras por destilación el disolvente elevando la temperatura hasta 105°C y agitando. Entonces se secaron los gránulos resultantes durante 5 horas a 150°C para 25 obtener 8,3 kg de gránulos de un polímero que contenía flúor.

La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón de una unidad de polímero a base de TFE, una unidad de polímero a base de E, una unidad de polímero a base de  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$  y una unidad de polímero a base de IAH era de 58,5:39,0:2,0:0,5 (% en moles), y el punto de fusión del mismo era de 240°C. Se fundieron estos 30 gránulos a 280°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-1)).

##### Producción de polímero eléctricamente conductor que contiene flúor (E-2)

35 Se obtuvieron gránulos de un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor mezclando preliminarmente 100 partes en masa de polímero que contenía flúor (E-1) y 13 partes en masa de negro de carbono (Denka Co., Ltd.), suministrando a una amasadora del fundido de doble husillo (modelo TEM-48S, Toshiba Machine Co., Ltd.), amasando el fundido a una temperatura de cilindro de desde 240°C hasta 300°C, y extruyendo la resina fundida en forma de una hebra, seguido de la introducción en un tanque de agua para enfriar la hebra descargada con agua, 40 corte de la hebra con un granulador y del secado durante 10 horas con una secadora a 120°C para eliminar la humedad (este polímero eléctricamente conductor que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-2)).

##### Producción de polímero que contiene flúor (E-3)

45 Se obtuvieron 7,6 kg de polímero que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero que contenía flúor (E-1) con la excepción de no cargar el anhídrido itacónico (IAH) en la producción de polímero que contenía flúor (E-1).

50 La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón de una unidad de polímero a base de TFE, una unidad de polímero a base de E, y una unidad de polímero a base de  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$  era de 58,8:39,2:2,0 (% en moles), y el punto de fusión del mismo era de 242°C. Se fundieron estos gránulos a 280°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-3)).

##### 55 Producción de polímero eléctricamente conductor que contiene flúor (E-4)

Se obtuvieron gránulos de un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-2) con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-2) por polímero que contenía flúor (E-3) (este polímero eléctricamente conductor que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-4)).

##### 65 Producción de polímero que contiene flúor (E-5)

Se desgasificó un tanque de polimerización que tenía un volumen interno de 100 l y equipado con un agitador y se

cargó con 42,5 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano,  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (perfluoro(propil vinil éter): PPVE), 2,13 kg de 1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-3-oxahex-1-eno) y 51,0 kg de hexafluoropropileno (HFP). A continuación, se elevó la temperatura dentro del tanque de polimerización hasta 50°C seguido de la carga del tanque con 4,25 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y de la elevación de la presión hasta 1,0 MPa/G. Entonces se cargó el tanque con 340 cm<sup>3</sup> de un iniciador de la polimerización en forma de una disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3 % en masa de (perfluorobutilil)peróxido para iniciar la polimerización seguido de la carga del tanque con 340 cm<sup>3</sup> de la disolución de iniciador de la polimerización cada diez minutos después de eso. Durante la polimerización, se cargó continuamente el tanque con TFE para mantener la presión a 1,0 MPa/G. Además, se cargó continuamente una cantidad de disolución 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3 % en masa de anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico (NAH) equivalente al 0,1 % en moles basándose en el número de moles de TFE cargados durante la polimerización en el tanque de polimerización. Se redujo la temperatura dentro del tanque de polimerización hasta temperatura ambiente y se purgó el tanque para que la presión volviera a presión normal en el punto en el que se habían cargado 8,5 kg de TFE en el tanque 5 horas tras el inicio de la polimerización. Se colocó el polímero de tipo suspensión resultante que contenía flúor en un tanque de granulación de 200 l cargado con 75,0 kg de agua seguido de la granulación mientras se eliminaba por destilación el disolvente elevando la temperatura hasta 105°C y agitando. Entonces se secaron los gránulos resultantes durante 5 horas a 150°C para obtener 7,5 kg de gránulos de un polímero que contenía flúor.

La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón de una unidad de polímero a base de TFE, una unidad de polímero a base de PPVE, una unidad de polímero a base de HFP y una unidad de polímero a base de NAH era de 91,2:1,5:7,2:0,1 (% en moles), y el punto de fusión de la misma era de 262°C. Se fundieron estos gránulos a 300°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-5)).

Producción de polímero eléctricamente conductor que contiene flúor (E-6)

Se obtuvieron gránulos de un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-2) con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-2) por polímero que contenía flúor (E-5), cambiar las 13 partes en masa de negro de carbono por 11 partes en masa, y cambiar la temperatura de cilindro de desde 300°C hasta 320°C (este polímero eléctricamente conductor que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-6)).

Producción de polímero que contiene flúor (E-7)

Se obtuvieron 7,6 kg de polímero que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero que contenía flúor (E-5) con la excepción de no cargar la disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3 % en masa de anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico (NAH) en la producción de polímero que contenía flúor (E-5).

La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón de una unidad de polímero a base de TFE, una unidad de polímero a base de PPVE, y una unidad de polímero a base de HFP era de 91,5:1,5:7,0 (% en moles), y el punto de fusión del mismo era de 257°C. Se fundieron estos gránulos a 300°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-7)).

Producción de polímero que contiene flúor (E-8)

Tras cargar 51,5 kg de agua pura desmineralizada en un tanque de polimerización con camisa equipado con un agitador y capaz de alojar 174 kg de agua, y reemplazar adecuadamente el espacio dentro del tanque con gas nitrógeno puro, se eliminó el gas nitrógeno generando un vacío. A continuación, se inyectaron 40,6 kg de octafluorociclobutano, 1,6 kg de clorotrifluoroetileno (CTFE), 4,5 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y 2,8 kg de perfluoro(propil vinil éter) (PPVE) a presión. Se añadieron 0,090 kg de un agente de transferencia de cadena en forma de alcohol n-propílico seguido del ajuste de la temperatura hasta 35°C y del comienzo de la agitación. Se añadieron 0,44 kg de una disolución de metanol que contenía el 50 % en masa de un iniciador de la polimerización en forma de di-n-propilperoxidicarbonato al mismo para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, tras polimerizar mientras se cargaba adicionalmente un monómero mixto preparado para tener la misma composición que la composición de copolímero deseada para mantener la presión dentro del tanque a 0,66 MPa, se evacuó gas residual en el tanque y se retiró el polímero formado, se lavó con agua pura desmineralizada y se secó para obtener 30,5 kg de un polímero que contenía flúor en forma de un polvo granular.

La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón molar de una unidad de polímero a base de CTFE, una unidad de polímero a base de TFE y una unidad de polímero a base de PPVE era de 24,4:73,1:2,5, y el número de grupos terminales carbonato derivados del iniciador de la polimerización del polímero que contenía flúor era de 170. Además, el punto de fusión era de 241°C. Se fundieron estos gránulos a 290°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que



contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-8)).

Producción de polímero eléctricamente conductor que contiene flúor (E-9)

5 Se obtuvieron gránulos de un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-6) con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-5) en la producción de polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-6) por polímero que contenía flúor (E-8) (este polímero eléctricamente conductor que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-9)).

10

Producción de polímero que contiene flúor (E-10)

15 Se obtuvieron 29,8 kg de polímero que contenía flúor usando el mismo método que en la producción de polímero que contenía flúor (E-8) con la excepción de no cargar la disolución de metanol que contenía el 50 % en masa de dicarbonato de di-n-propilperoxilo en la producción de polímero que contenía flúor (E-8).

20 La composición del polímero que contenía flúor era tal que la razón molar de una unidad de polímero a base de CTFE, una unidad de polímero a base de TFE, una unidad de polímero a base de PPVE era de 24,4/73,1/2,5 y el punto de fusión del mismo era de 241°C. Se fundieron estos gránulos a 290°C y el tiempo de residencia de 2 minutos usando una extrusora para obtener gránulos del polímero que contenía flúor (este polímero que contiene flúor se denomina a continuación en el presente documento (E-10)).

Ejemplo 1

25 Usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida 6 (B1-1), la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1), EVOH (C-1) y la composición de poliamida semiaromática (D1-1) indicadas anteriormente, (A-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 250°C, (B1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (B2-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (C-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 220°C y (D1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 300°C usando máquinas de formación de tubos de cinco capas Plabor diferenciadas (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), y se unieron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo tubular multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo tubular multicapa con una boquilla de calibrado para controlar las dimensiones seguido por retirar el cuerpo tubular para obtener un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(b)/(c)/(b')/(d) de 0,35/0,15/0,10/0,25/0,15 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (B2-1) (capa exterior) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa intermedia) como capa (c), la capa compuesta de (B1-1) (capa interior 1) como capa (b'), y la capa compuesta de (D1-1) (capa más interior) como capa (d). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

40 Ejemplo 2

45 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(b)/(c)/(b)/(d) de 0,35/0,15/0,10/0,25/0,15 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (B2-1) (capa exterior, capa interior 1) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa intermedia) como capa (c), y la capa compuesta de (D1-1) (capa más interior) como capa (d) usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6 (B1-1) en el ejemplo 1 por la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

50 Ejemplo 3

55 Usando la composición de poliamida 12 (A-2), la composición de poliamida 6 (B1-1), EVOH (C-1) y la composición de poliamida semiaromática (D1-1) indicadas previamente, (A-2) se fundió a una temperatura de extrusión de 250°C, (B1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (C-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 220°C y (D1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 300°C usando máquinas de formación de tubo de seis capas Plabor diferenciadas (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), y se unieron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo tubular multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo tubular multicapa con una boquilla de calibrado para controlar las dimensiones seguido por retirar el cuerpo tubular para obtener un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(d)/(b)/(c)/(b)/(d) de 0,30/0,10/0,15/0,10/0,25/0,10 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-2) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (D1-1) (capa exterior, capa más interior) como capa (d), la capa compuesta de (B1-1) (capa intermedia, capa interior 2) como capa (b), y la capa compuesta de (C-1) (capa interior 1) como capa (c). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

65 Ejemplo 4

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida 610 (A-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-4) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

5

## Ejemplo 5

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida 612 (A-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-5) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

10

## Ejemplo 6

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 1 por (B2-2). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

15

## Ejemplo 7

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por (D1-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-2) a 330°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

20

25

## Ejemplo 8

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por (D1-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-3) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

30

## Ejemplo 9

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por (D1-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-4) a 340°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

35

## Ejemplo 10

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D1-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-5) a 290°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

40

## Ejemplo 11

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D1-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-6) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

50

## Ejemplo 12

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida eléctricamente conductora semiaromática (D1-7) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-7) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

60

## Ejemplo 13

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método

65

que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-1) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-1) a 320°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### 5 Ejemplo 14

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-2) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 15

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-3) a 240°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### 20 Ejemplo 16

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-4) a 230°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### 25 Ejemplo 17

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-5) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### Ejemplo 18

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 2 por (D2-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-6) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### 40 Ejemplo 19

Usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida 6 (B1-1), la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1), EVOH (C-1), la composición de poliamida semiaromática (D1-1) y la composición semiaromática eléctricamente conductora (D1-7) indicadas previamente, (A-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 250°C, (B1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (B2-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (C-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 220°C, (D1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 300°C y (D1-7) se fundió a una temperatura de extrusión de 310°C usando máquinas de formación de tubo de seis capas Plabor diferenciadas (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), y se unieron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo tubular multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo tubular multicapa con una boquilla de calibrado para controlar las dimensiones seguido de la retirada del cuerpo tubular para obtener un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(b)/(c)/(b')/(d)/(d') de 0,30/0,15/0,10/0,25/0,10/0,10 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (B2-1) (capa exterior) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa intermedia) como capa (c), la capa compuesta de (B1-1) (capa interior 1) como capa (b'), la capa compuesta de (D1-1) (capa interior 2) como capa (d), y la capa compuesta de (D1-7) (capa más interior) como capa (d'). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

#### 60 Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de no usar el EVOH (C-1) y la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

#### 65 Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de no usar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 3 con la excepción de no usar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 3. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

10 Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de no usar la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida 6 (B1-1) y la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

15 Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de no usar la composición de poliamida 6 (B1-1) y la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

20 Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 2 por (B2-3). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 2 por (B2-4). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

30 Ejemplo comparativo 8

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 2 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 2 por (B2-5). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

35 Ejemplo comparativo 9

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por (D1-8) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-8) a 330°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

40 Ejemplo comparativo 10

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por (D2-7) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-7) a 280°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

45 Ejemplo comparativo 11

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 3 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 3 por (D1-8) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-8) a 330°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

50 Ejemplo comparativo 12

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 3 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 3 por (D2-7) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-7) a 280°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

5

Ejemplo comparativo 13

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida 12 (A-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-2) a 250°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

10

Ejemplo comparativo 14

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que en el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida eléctricamente conductora 12 (A-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-3) a 270°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

15

20

[Tabla 1]

	Capa más exterior		Capa exterior		Capa intermedia		Capa interior 1		Capa interior 2		Capa más interior		Resist. al impacto a baja temp. (n.º de rupturas de tubos de ensayo/n.º de tubos de ensayo)	Resist. al combustible deteriorado (n.º de rupturas de tubos de ensayo/n.º de tubos de ensayo)	Permeación de gasolina que contiene alcohol (CE10) (g/m² día)	Resistencia al pelado (N/cm)		Prueba de elución de monómeros/oligómeros
	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)				Inicial	Tras trat. térmico	
Ejemplo 1	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	83	50	Transparente
Ejemplo 2	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	84	51	Transparente
Ejemplo 3	A-2	0.30	D1-1	0.10	B1-1	0.10	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.6	51	35	Transparente
Ejemplo 4	A-4	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.6	incapaz de pelarse	56	Transparente
Ejemplo 5	A-5	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.6	incapaz de pelarse	57	Transparente
Ejemplo 6	A-1	0.35	B2-2	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	82	51	Transparente
Ejemplo 7	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-2	0.15	0/10	0/10	1.6	80	50	Transparente
Ejemplo 8	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-3	0.15	0/10	0/10	1.3	79	49	Transparente
Ejemplo 9	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D1-4	0.15	0/10	0/10	1.8	78	50	Transparente
Ejemplo 10	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D1-5	0.15	0/10	0/10	1.9	76	48	Transparente
Ejemplo 11	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-6	0.15	0/10	0/10	1.9	83	52	Transparente
Ejemplo 12	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-7	0.15	0/10	0/10	1.7	80	51	Transparente
Ejemplo 13	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-1	0.15	0/10	0/10	1.9	76	45	Transparente
Ejemplo 14	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-2	0.15	0/10	0/10	1.8	75	47	Transparente
Ejemplo 15	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-3	0.15	0/10	0/10	1.9	69	43	Transparente
Ejemplo 16	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-4	0.15	0/10	0/10	2.1	58	42	Transparente
Ejemplo 17	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-5	0.15	0/10	0/10	2.0	65	43	Transparente
Ejemplo 18	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	-	-	D2-6	0.15	0/10	0/10	1.4	56	40	Transparente
Ejemplo 19	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	D1-7	0.10	0/10	0/10	1.6	75	48	Transparente
Ej. comparativo 1	A-1	0.45	B2-1	0.15	-	-	B1-1	0.40	-	-	-	-	0/10	5/10	65	80	49	Transparente
Ej. comparativo 2	A-1	0.45	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.30	-	-	-	-	0/10	7/10	1.9	79	47	Transparente
Ej. comparativo 3	A-1	0.45	-	-	B1-1	0.10	C-1	0.10	B1-1	0.35	-	-	0/10	8/10	1.9	3	0	0.08
Ej. comparativo 4	-	-	-	-	C-1	0.50	-	-	-	-	D1-1	0.50	10/10	10/10	0.4	35	10	0.03
Ej. comparativo 5	A-1	0.75	-	-	C-1	0.10	-	-	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	5	0	0.03
Ej. comparativo 6	A-1	0.35	B2-3	0.15	C-1	0.10	B2-3	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	42	8	0.03
Ej. comparativo 7	A-1	0.35	B2-4	0.15	C-1	0.10	B2-4	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	55	3	0.03
Ej. comparativo 8	A-1	0.35	B2-5	0.15	C-1	0.10	B2-5	0.25	-	-	D1-1	0.15	0/10	0/10	1.7	45	11	0.03
Ej. comparativo 9	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D1-8	0.15	2/10	10/10	1.6	78	43	Transparente
Ej. comparativo 10	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	-	-	D2-7	0.15	3/10	10/10	1.6	78	45	Transparente
Ej. comparativo 11	A-2	0.30	D1-8	0.10	B1-1	0.10	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-8	0.15	5/10	10/10	1.4	3	0	0.03
Ej. comparativo 12	A-2	0.30	D2-7	0.10	B1-1	0.10	C-1	0.10	B1-1	0.25	D2-7	0.15	4/10	10/10	1.4	4	0	0.03
Ej. comparativo 13	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.15	-	-	A-2	0.25	0/10	0/10	2.1	79	45	0.50
Ej. comparativo 14	A-1	0.35	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.15	-	-	A-3	0.25	0/10	0/10	2.2	78	42	0.50

Tal como resulta evidente a partir de la tabla 1, el tubo multicapa del ejemplo comparativo 1, que no tiene una capa que comprende el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado o una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención, demostró resistencia al combustible deteriorado e impermeabilidad química inferiores, el tubo multicapa del ejemplo comparativo 2, que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención pero sí tiene una capa que

comprende poliamida 6 para la capa más interior, demostró resistencia al combustible deteriorado inferior, y el tubo multicapa del ejemplo comparativo 3, que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención pero sí tiene una composición de poliamida 6 para la capa más interior, demostró resistencia al combustible deteriorado y adhesión inferior entre capas. El tubo multicapa del ejemplo comparativo 4, que no tiene una capa que comprende la poliamida alifática o una capa que comprende la composición de poliamida 6 o la composición de poliamida 6/66/12 definida en la presente invención, demostró resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y adhesión entre capas postratamiento térmico. El tubo multicapa del ejemplo comparativo 5, que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida 6 o la composición de poliamida 6/66/12 definida en la presente invención, demostró adhesión inferior entre capas. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 6 a 8, que tienen capas que comprenden una composición de poliamida 6/66/12 distinta de la definida en la presente invención o una composición de poliamida 6/12, demostraron adhesión inferior entre capas postratamiento térmico. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 9 y 10, que tienen capas que comprenden una composición de poliamida semiaromática distinta de la definida en la presente invención, demostraron resistencia al impacto a baja temperatura y resistencia al combustible deteriorado inferiores. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 11 y 12, que tienen capas que comprenden una composición de poliamida semiaromática distinta de la definida en la presente invención, demostraron resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y adhesión entre capas inferiores. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 13 y 14, que no tienen capas que comprenden la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención, pero sí tienen capas que comprenden una composición de poliamida 12 para la capa más interior, demostraron resistencia inferior a la elución de monómeros y oligómeros.

Por otro lado, los tubos multicapa de los ejemplos 1 a 19 definidos en la presente invención demostraron claramente propiedades favorables con respecto a resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado, impermeabilidad química, adhesión entre capas y durabilidad de los mismos, y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros.

#### Ejemplo 21

Usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida 6 (B1-1), la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1), EVOH (C-1), la composición de poliamida semiaromática (D1-1) y el polímero que contenía flúor (E-1) indicados anteriormente, (A-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 250°C, (B1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (B2-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, (C-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 220°C, (D1-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 300°C y (E-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 300°C usando máquinas de formación de tubo de seis capas Plabor diferenciadas (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), y se unieron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo tubular multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo tubular multicapa con una boquilla de calibrado para controlar las dimensiones seguido de la retirada del cuerpo tubular para obtener un tubo multicapa que tuviera un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(b)/(c)/(b')/(d)/(e) de 0,30/0,15/0,10/0,25/0,10/0,10 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (B2-1) (capa exterior) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa intermedia) como capa (c), la capa compuesta de (B1-1) (capa interior 1) como capa (b'), y la capa compuesta de (D1-1) (capa interior 2) como capa (d), y la capa compuesta de (E-1) (capa más interior) como capa (e). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

#### Ejemplo 22

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(b)/(c)/(b)/(d)/(e) de 0,30/0,15/0,10/0,25/0,10/0,10 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (B2-1) (capa exterior, capa interior 1) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa intermedia) como capa (c), la capa compuesta de (D1-1) (capa interior 2) como capa (d), y la capa compuesta de (E-1) (capa más interior) como capa (e) usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6 (B1-1) en el ejemplo 21 por la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

#### Ejemplo 23

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capas de (a)/(d)/(b)/(c)/(b)/(e) de 0,30/0,10/0,15/0,10/0,25/0,10 mm cuando se definió la capa compuesta de (A-1) (capa más exterior) como capa (a), la capa compuesta de (D1-1) (capa exterior) como capa (d), la capa compuesta de (B1-1) (capa intermedia, capa interior 2) como capa (b), la capa compuesta de (C-1) (capa interior 1) como capa (c), y la capa compuesta de (E-1) (capa más interior) como capa (e) usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 21 por (A-2) y no usar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 24

5 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-2) usada en el ejemplo 23 por (A-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-4) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 25

10 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-2) usada en el ejemplo 23 por (A-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-5) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 26

15 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 21 por (B2-2). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 27

25 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 21 por (D1-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-2) a 330°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 28

30 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 21 por (D1-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-3) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 29

35 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D1-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-4) a 340°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 30

45 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D1-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-5) a 290°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 31

50 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D1-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-6) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 32

60 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-1) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-1) a 320°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

## Ejemplo 33

65 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método



que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-2) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

5 Ejemplo 34

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-3) a 240°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 35

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-4) a 230°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 36

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-5) a 260°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 37

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 22 por (D2-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-6) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 38

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-2) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 39

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por (E-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-5) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 40

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-6) a 320°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 41

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por (E-8) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-8) a 290°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 42

5 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-9). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo comparativo 21

10 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de no usar el EVOH (C-1), la composición de poliamida semiaromática (D1-1) y el polímero que contenía flúor (E-1) usados en el ejemplo 21. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

15 Ejemplo comparativo 22

20 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de no usar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 23. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 23

25 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de no usar la composición de poliamida 12 (A-2) y la composición de poliamida 6 (B1-1) usada en el ejemplo 23. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 24

30 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de no usar la composición de poliamida 6 (B1-1) y la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usadas en el ejemplo 21. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

35 Ejemplo comparativo 25

40 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 22 por (B2-3). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 26

45 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 22 por (B2-4). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 27

50 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 22 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 6/66/12 (B2-1) usada en el ejemplo 22 por la composición de poliamida 6/12 (B2-5). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

55 Ejemplo comparativo 28

60 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 23 por (D1-8) y cambiar la temperatura de extrusión de (D1-8) a 330°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 29

65 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (D1-1) usada en el ejemplo 23 por (D2-7) y cambiar la temperatura de extrusión de (D2-7) a 280°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 30

5 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por (E-3). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 31

10 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por un polímero eléctricamente conductor que contenía flúor (E-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-4) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2. Además, cuando  
15 se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo comparativo 32

20 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por (E-7) y cambiar la temperatura de extrusión de (E-7) a 310°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 33

25 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por (E-10). Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

30 Ejemplo comparativo 34

Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-1) usado en el ejemplo 21 por la  
35 composición de poliamida 12 (A-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-2) a 250°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 35

40 Se obtuvo un tubo multicapa que tenía la configuración de capas mostrada en la tabla 2 usando el mismo método que en el ejemplo 21 con la excepción de cambiar el polímero que contenía flúor (E-2) usado en el ejemplo 21 por la composición de poliamida eléctricamente conductora 12 (A-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (A-3) a 270°C. Los resultados de medir las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 2. Además, cuando  
45 se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa conforme a la norma J-2260, se determinó que era de  $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$  o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

[Tabla 2]

	Capa más exterior		Capa exterior		Capa intermedia		Capa interior 1		Capa interior 2		Capa más interior		Resist. al impacto a baja temp. (n.º de roturas de tubos de ensayo / n.º de tubos de ensayo)	Resist. al combustible deteriorado (n.º de roturas de tubos de ensayo / n.º de tubos de ensayo)	Permeación de gasolina que contiene alcohol (CE10) (g/m² día)	Resistencia al pelado (N/cm)		Prueba de elución de monómeros/oligómeros de comb. tras tratamiento	
	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Tipo	Grosor (mm)	Inicial	Tras trat. térmico				Cant. eluida (g/m² día)	Color del comb. tras tratamiento		
Ejemplo 21	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.1	85	51	< 0.01	Transparente
Ejemplo 22	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.2	82	50	< 0.01	Transparente
Ejemplo 23	A-2	0.30	D1-1	0.10	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.10	0/10	0/10	4.0	50	34	< 0.01	Transparente
Ejemplo 24	A-4	0.30	D1-1	0.10	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.10	0/10	0/10	3.9	59	42	< 0.01	Transparente
Ejemplo 25	A-5	0.30	D1-1	0.10	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.10	0/10	0/10	4.0	58	40	< 0.01	Transparente
Ejemplo 26	A-1	0.30	B2-2	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.1	83	50	< 0.01	Transparente
Ejemplo 27	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-2	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.0	42	30	< 0.01	Transparente
Ejemplo 28	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-3	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	3.4	82	49	< 0.01	Transparente
Ejemplo 29	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D1-4	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.2	80	49	< 0.01	Transparente
Ejemplo 30	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D1-5	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.4	78	48	< 0.01	Transparente
Ejemplo 31	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D1-6	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.4	86	54	< 0.01	Transparente
Ejemplo 32	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.5	75	48	< 0.01	Transparente
Ejemplo 33	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-2	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.3	73	45	< 0.01	Transparente
Ejemplo 34	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-3	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.4	68	43	< 0.01	Transparente
Ejemplo 35	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-4	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.7	58	37	< 0.01	Transparente
Ejemplo 36	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-5	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.4	69	45	< 0.01	Transparente
Ejemplo 37	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B2-1	0.25	D2-6	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	3.5	56	40	< 0.01	Transparente
Ejemplo 38	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-2	0.10	0/10	0/10	4.0	83	48	< 0.01	Transparente
Ejemplo 39	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-5	0.10	0/10	0/10	1.7	86	54	< 0.01	Transparente
Ejemplo 40	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-6	0.10	0/10	0/10	1.6	80	47	< 0.01	Transparente
Ejemplo 41	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-8	0.10	0/10	0/10	1.7	84	48	< 0.01	Transparente
Ejemplo 42	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-9	0.10	0/10	0/10	1.6	81	46	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 21	A-1	0.45	B2-1	0.15	-	-	B1-1	0.40	-	-	-	-	0/10	7/10	> 200	80	49	0.08	Transparente
Ej. comparativo 22	A-2	0.40	-	-	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.1	0/10	0/10	4.5	3	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 23	-	-	D1-1	0.60	-	-	C-1	0.20	-	-	E-1	0.20	5/10	10/10	1.7	10	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 24	A-1	0.70	-	-	C-1	0.10	-	-	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.2	2	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 25	A-1	0.30	B2-3	0.15	C-1	0.10	B2-3	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.3	39	7	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 26	A-1	0.30	B2-4	0.15	C-1	0.10	B2-4	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.3	54	3	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 27	A-1	0.30	B2-5	0.15	C-1	0.10	B2-5	0.25	D1-1	0.10	E-1	0.10	0/10	0/10	4.3	41	11	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 28	A-2	0.30	D1-8	0.10	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.10	0/10	0/10	4.0	4	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 29	A-2	0.30	D2-7	0.10	B1-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	E-1	0.10	0/10	0/10	4.0	5	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 30	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-3	0.10	0/10	0/10	4.1	3	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 31	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-4	0.10	0/10	0/10	4.0	4	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 32	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-7	0.10	0/10	0/10	4.1	4	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 33	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	E-10	0.10	0/10	0/10	4.1	2	0	< 0.01	Transparente
Ej. comparativo 34	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	A-2	0.10	0/10	0/10	27	45	32	< 0.01	Turbio
Ej. comparativo 35	A-1	0.30	B2-1	0.15	C-1	0.10	B1-1	0.25	D1-1	0.10	A-3	0.10	0/10	0/10	29	43	30	0.50	Turbio

Tal como resulta evidente a partir de la tabla 2, el tubo multicapa del ejemplo comparativo 21, que no tiene una capa que comprende el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática o una capa que comprende el polímero que contiene flúor definida en la presente invención, demostró resistencia al combustible deteriorado y resistencia a permeación de gasolina que contenía alcohol muy concentrada inferiores, mientras que el tubo multicapa del ejemplo comparativo 22, que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención, demostró

5 adhesión inferior entre capas. El tubo multicapa del ejemplo comparativo 23, que no tiene una capa que comprende la capa que comprende la poliamida alifática o una capa que comprende la composición de poliamida 6 o la composición de poliamida 6/66/12 definida en la presente invención, demostró resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado y adhesión inferior entre capas. El tubo multicapa del ejemplo comparativo 24, que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida 6 o la composición de poliamida 6/66/12 definida en la presente invención, demostró adhesión inferior entre capas. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 25 a 27, que tienen una capa que comprende una composición de poliamida 6/66/12 distinta de la definida en la presente invención o una composición de poliamida 6/12, demostraron adhesión inferior entre capas postratamiento térmico. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 28 y 29, que tienen una capa que comprende una composición de poliamida semiaromática distinta de la definida en la presente invención, demostraron adhesión inferior entre capas. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 30 a 33, que tienen capas que comprenden un polímero que contiene flúor distinto del definido en la presente invención, demostraron adhesión inferior entre capas. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 34 y 35, que no tienen capas que comprenden el polímero que contiene flúor definido en la presente invención pero tienen una capa que comprende una composición de poliamida 12 para la capa más interior de los mismos, demostraron resistencia inferior a permeación de gasolina que contenía alcohol muy concentrada y resistencia inferior a la elución de monómeros y oligómeros.

20 Por otro lado, los tubos multicapa de los ejemplos 21 a 42 definidos en la presente invención demostraron claramente propiedades favorables con respecto a resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al combustible deteriorado, impermeabilidad química y particularmente resistencia a permeación de gasolina que contenía alcohol muy concentrada, adhesión entre capas y durabilidad de las mismas, y resistencia a la elución de monómeros y oligómeros.

## REIVINDICACIONES

1. Tubo multicapa que comprende al menos cuatro capas, que tiene una capa (a), una capa (b), una capa (c) y una capa (d); en el que,
- 5 la capa (a) contiene una poliamida alifática (A),
- la capa (b) contiene una composición de poliamida 6 (B1) y/o una composición de poliamida 6/66/12 (B2),
- 10 la capa (c) contiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C), y
- la capa (d) contiene una composición de poliamida semiaromática (D1) o una composición de poliamida semiaromática (D2); y,
- 15 la poliamida alifática (A) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), dodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o un copolímero que usa una pluralidad de tipos de monómeros de materia prima que los forman,
- 20 la composición de poliamida 6 (B1) contiene del 50 % en masa al 98 % en masa de policaproamida (poliamida 6), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos tal como se mide conforme a la norma ISO 178,
- 25 la composición de poliamida 6/66/12 (B2) contiene del 50 % en masa al 98 % en masa de una mezcla de poliamida que contiene poliamida 6/66/12 y al menos un tipo de poliamida seleccionada del grupo que consiste en polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecanamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), del 1 % en masa al 20 % en masa de un plastificante (B3), y del 1 % en masa al 30 % en masa de un polímero de olefina (B4) que tiene un módulo elástico de flexión de 500 MPa o menos tal como se mide conforme a la norma ISO 178,
- 30 el contenido en etileno del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C) es del 15 % en moles al 60 % en moles y el grado de saponificación es del 90 % en moles o más,
- 35 la composición de poliamida semiaromática (D1) contiene una poliamida semiaromática (d1), y la poliamida semiaromática (d1) tiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de diamina alifática que tiene de 9 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de diamina, y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o una unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en el número total de unidades de ácido carboxílico, y
- 40 la composición de poliamida semiaromática (D2) contiene una poliamida semiaromática (d2), y la poliamida semiaromática (d2) tiene una unidad de diamina que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de xililendiamina y/o una unidad de bis(aminometil)naftaleno basándose en el número total de unidades de diamina y una unidad de ácido carboxílico que contiene el 50 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático que tiene de 8 a 13 átomos de carbono basándose en el número total de unidades de ácido dicarboxílico,
- 45 en el que la capa (a) está dispuesta en la capa más exterior, la capa (c) está dispuesta entre la capa (a) y la capa (d), y la capa (b) está dispuesta sobre al menos un lado que entra en contacto con la capa (c).
- 50
2. Tubo multicapa según la reivindicación 1, en el que, en la poliamida 6/66/12 en la composición de poliamida 6/66/12 (B2), la razón másica del número total de unidades de caproamida y unidades de hexametilenadipamida con respecto al número de unidades de dodecanamida es del 81:19 por ciento en masa al 95:5 por ciento en masa basándose en el 100 % en masa del número total de unidades de caproamida, unidades de hexametilenadipamida y unidades de dodecanamida.
- 55
3. Tubo multicapa según la reivindicación 1 o 2, en el que una capa eléctricamente conductora que comprende la composición de poliamida semiaromática (D) que contiene una carga eléctricamente conductora está dispuesta en la capa más interior del tubo multicapa.
- 60
4. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene además una capa (e), en el que
- 65

la capa (e) contiene un polímero que contiene flúor (E) en el que un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino se introduce en la cadena molecular del mismo,

- 5 en el que la capa (a) está dispuesta en la capa más exterior, la capa (c) y la capa (d) están dispuestas entre la capa (a) y la capa (e), y la capa (b) está dispuesta sobre al menos un lado en contacto con la capa (c).
5. Tubo multicapa según la reivindicación 4, en el que una capa eléctricamente conductora que comprende una composición de polímero que contiene flúor que contiene una carga eléctricamente conductora está dispuesta en la capa más interior del tubo multicapa.
- 10 6. Método para producir el tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende procesamiento de coextrusión.
- 15 7. Uso del tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como tubo de combustible.