

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 732**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

**B32B 7/02** (2009.01)

**F16L 11/04** (2006.01)

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/22** (2006.01)

**B32B 27/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2017** **E 21212079 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 3981594**

54 Título: **Estructura tubular multicapa con mejor resistencia en la extracción en biogasolina y su uso**

30 Prioridad:

**15.01.2016 FR 1650337**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2025**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.00%)**  
**51 Esplanade du Général de Gaulle, La Défense**  
**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**MONTANARI, THIBAUT;**  
**RECOQUILLE, CHRISTELLE;**  
**VERBAUWHEDE, BERTRAND;**  
**DUFAURE, NICOLAS y**  
**DECHAMPS, FLORENT**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 3 024 732 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Estructura tubular multicapa con mejor resistencia en la extracción en biogasolina y su uso

La invención se refiere a una estructura multicapa, en particular en forma de tubo, y a su uso para el transporte de fluidos, en particular carburante de tipo gasolina, en particular carburante alcohólico, en particular para vehículos de motor.

La invención se refiere más particularmente a los tubos presentes en el interior de un motor. Estos tubos pueden utilizarse, por ejemplo, para transportar carburante, en particular entre el depósito y el motor, para el circuito de refrigeración, el sistema hidráulico, el circuito de aire acondicionado o para transportar una mezcla de urea y agua.

Para el transporte de gasolina y, en particular, de biogasolina, deben cumplirse muchos criterios, en particular buenas propiedades de barrera (por razones de protección del medio ambiente), impacto por frío, resistencia a la presión, etc.

Por razones de seguridad y de protección del medio ambiente, en particular con la llegada de los nuevos biocarburantes, los fabricantes de automóviles imponen características mecánicas especiales a los tubos antes mencionados, así como características de muy baja permeabilidad y buena resistencia a los distintos componentes de los carburantes. Éstos varían de un país a otro (hidrocarburos, aditivos, alcoholes como el metanol y el etanol, siendo los alcoholes los principales componentes en algunos casos), aceites lubricantes del motor y otros productos químicos susceptibles de encontrarse en este entorno (ácido de baterías, líquidos de frenos, refrigerantes, sales metálicas como el cloruro de calcio o de cinc).

Las características de especificación comúnmente exigidas por los fabricantes de automóviles para que un tubo se considere satisfactorio son acumulativamente las siguientes:

- buena adherencia duradera entre las capas, si el tubo es multicapa, especialmente tras la exposición al carburante;
- buena integridad de las conexiones (tubos con racores) tras la circulación del carburante, es decir, sin fugas;
- buena estabilidad dimensional del tubo cuando se utiliza con gasolina;
- buena resistencia a los golpes de frío (de -30°C a -40°C aproximadamente), para que el tubo no se rompa;
- buena resistencia al calor (alrededor de 150°C), para que el tubo no se deforme;
- buena resistencia al envejecimiento en un entorno oxidativo caliente (por ejemplo: aire caliente en el compartimento del motor, alrededor de 100 a 150°C);
- buena resistencia a los carburantes y sus productos de degradación, en particular con altos niveles de peróxido;
- muy baja permeabilidad a los carburantes, y más particularmente buenas propiedades de barrera a los biocarburantes, tanto para sus componentes polares (como el etanol) como para sus componentes apolares (hidrocarburos);
- Buena flexibilidad del tubo para facilitar el montaje, en particular del colector de alimentación de carburante;
- buena resistencia al  $ZnCl_2$  (por ejemplo, en invierno, cuando las carreteras están saladas, ya que el exterior del tubo está expuesto a este ambiente).

Además, los tubos buscados deben evitar los siguientes inconvenientes:

- si la tubería es multicapa, deslaminación de las capas, sobre todo en el interior, especialmente al insertar accesorios (lo que puede provocar fugas);
- hinchazón excesiva del tubo tras el envejecimiento en sistemas de gasolina/diésel (incluidos los biodiésel o biogasolinas), que puede provocar fugas o problemas de posicionamiento bajo el vehículo.

Recientemente ha surgido un nuevo problema, a saber, el exceso de material extraíble del tubo multicapa tras un contacto prolongado con gasolina alcohólica. Estos extractivos pueden bloquear u obstruir los inyectores del motor del vehículo. Por ello, los fabricantes de automóviles, y Volkswagen en particular, han introducido

- nuevos criterios de selección de los tubos susceptibles de transportar gasolina, sobre todo alcohólica, en los vehículos de motor, que son más estrictos que antes. La nueva prueba desarrollada por varios fabricantes, entre ellos Volkswagen, consiste en determinar la proporción de extraíbles en un tubo de transporte de gasolina después de que el interior del tubo haya estado en contacto con gasolina alcohólica caliente durante varias horas y se haya pesado el residuo de evaporación de la gasolina contenida en el interior del tubo correspondiente a los extraíbles. El tubo analizado sólo puede utilizarse para transportar gasolina si la proporción de extraíbles es lo más baja posible, en particular inferior o igual a 6 g/m<sup>2</sup> (de superficie interna del tubo).
- En la actualidad, existen dos tipos de tubos, monocapa y multicapa, es decir, formados por una o varias capas de polímero. Para el transporte de gasolina en particular, el uso de tuberías multicapa que incorporan una capa de barrera está cada vez más extendido por razones ecológicas.
- Convencionalmente, los tubos utilizados se fabrican por monoextrusión, si se trata de un tubo monocapa, o por coextrusión de las diferentes capas, si se trata de un tubo multicapa, utilizando las técnicas habituales de procesamiento de termoplásticos.
- Las estructuras MLT para el transporte de gasolina consisten típicamente en una capa de barrera tal como EVOH, rodeada a ambos lados por una capa PA (al menos una capa) y opcionalmente incluyendo capas aglutinantes en el caso de que la adhesión, entre las otras capas, resulte insuficiente.
- Así, la patente EP 2098580 describe en particular tubos que tienen una barrera de EVOH y al menos dos capas de poliamidas, plastificadas o no, estando una situada por encima de la capa de barrera y la otra situada por debajo de la capa de barrera.
- No obstante, este tipo de estructura, así como otras MLT conocidas por el hombre de la técnica, ya no son adecuadas para la nueva prueba de extraíbles mencionada.
- La presente invención pretende resolver este nuevo problema mediante una disposición y constitución particular de las capas de la estructura multicapa.
- La presente invención se define por las reivindicaciones 1-12, y se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) destinada a transportar fluidos, en particular gasolina, en particular gasolina alcohólica, que comprende desde el exterior hacia el interior al menos una capa de barrera (1) y al menos una capa interior (2) situada por debajo de la capa de barrera,
- dicha capa interior (2) o todas las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera, que contengan por término medio de 0 a 1,5% en peso de plastificante en relación, respectivamente, con el peso total de la composición de la capa (2) o con el peso total de todas las composiciones de las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera,
- dicha capa interior (2) que comprende una mayoría de al menos una poliamida de tipo alifático o constituida por más del 75% de unidades alifáticas, dicha poliamida alifática se selecciona entre:
- una poliamida denominada A con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado C<sub>A</sub> comprendido entre 4 y 7;
  - una poliamida denominada B y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado C<sub>B</sub> comprendido entre 7,5 y 9,5;
  - una poliamida denominada C con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado C<sub>e</sub> comprendido entre 10 y 18;
- con la salvedad de que cuando dicha capa interior (2) comprende al menos tres poliamidas, se excluye al menos una de dichas poliamidas A, B o C,
- No estaría fuera del ámbito de la invención si el objeto destinado al transporte de fluidos se utilizara también para el almacenamiento de fluidos.
- El término "fluido" designa un gas utilizado en el automóvil o un líquido, en particular un líquido y en particular un aceite, un líquido de frenos, una solución de urea, un refrigerante a base de glicol, carburantes, en particular carburantes ligeros susceptibles de contaminar, ventajosamente carburantes distintos del gasóleo, en particular la gasolina o el GLP, en particular la gasolina y más particularmente la gasolina alcohólica.
- Quedan excluidos de la definición de dicho gas el aire, el nitrógeno y el oxígeno.
- Ventajosamente, dicho fluido designa carburantes, en particular gasolina, en particular gasolina alcohólica.

El término "gasolina" se refiere a una mezcla de hidrocarburos producida por la destilación del petróleo a la que pueden añadirse aditivos o alcoholes tales como metanol y etanol, pudiendo ser los alcoholes componentes mayoritarios en algunos casos.

5 Por "gasolina alcohólica" se entiende la gasolina a la que se ha añadido metanol o etanol. También se refiere a la gasolina E95 que no contiene destilados de petróleo.

La frase "todas las capas (2) y cualesquiera otras capas por debajo de la capa de barrera" significa todas las capas presentes por debajo de la capa de barrera.

10 La expresión "capa de barrera" se refiere a una capa que tiene características de baja permeabilidad y buena resistencia a los diversos constituyentes de los fluidos, en particular los carburantes es decir, la capa de barrera frena el paso del fluido, en particular el carburante, tanto para sus componentes polares (como el etanol) como para sus componentes apolares (hidrocarburos) hacia las otras capas de la estructura o incluso fuera de la estructura. La capa de barrera es, por tanto, ante todo una capa que impide que se pierda demasiada gasolina en la atmósfera por difusión, evitando así la contaminación atmosférica.

15 Los materiales de barrera son EVOH modificados al impacto que permiten la creación de estructuras menos quebradizas.

20 Así pues, los inventores comprobaron que la ausencia o al menos una proporción muy baja de plastificante en la capa o capas interiores, es decir, situadas bajo la capa de barrera, permitía reducir en gran medida la proporción de extraíbles determinada por una prueba como la definida anteriormente y, en particular, por una prueba que consiste en llenar una estructura tubular con gasolina alcohólica del tipo FAM-B y calentar el conjunto a 60°C durante 96 h, a continuación, vaciarlo filtrándolo en un vaso de precipitados, dejar evaporar el filtrado del vaso a temperatura ambiente y, por último, pesar este residuo, cuya proporción debe ser inferior o igual a aproximadamente 6 g/m<sup>2</sup> de superficie interna del tubo.

La gasolina de alcohol FAM B se describe en las normas DIN 51604-1:1982, DIN 51604-2:1984 y DIN 51604-3:1984.

25 Brevemente, la gasolina alcohólica FAM A se prepara primero con una mezcla de 50% de tolueno, 30% de isooctano, 15% de di-isobutileno y 5% de etanol y después se prepara FAM B mezclando 84,5% de FAM A con 15% de metanol y 0,5% de agua.

En total, FAB consiste en 42,3% de tolueno, 25,4% de isooctano, 12,7% de di-isobutileno, 4,2% de etanol, 15% de metanol y 0,5% de agua.

30 Cuando sólo hay una capa (2), ésta está en contacto con el fluido.

35 En el caso en que estén presentes varias capas (2), es posible que una de las capas interiores tenga una proporción de plastificante superior al 1,5% en peso, pero en este caso la proporción de plastificante superior al 1,5% se compensa con el espesor de la capa, que es entonces mucho más fina, de modo que el valor medio de plastificante presente en todas las capas interiores no supere el 1,5%. La proporción de plastificante en esta capa puede ser entonces de hasta el 15%, pero su espesor no supera entonces el 10% del espesor total del tubo, preferiblemente no superior a 100µm.

Esta capa mucho más fina puede estar directamente en contacto con la capa de barrera, o la capa más interna que está entonces en contacto con el fluido.

40 La expresión "dicha capa interior (2) comprende predominantemente al menos una poliamida de tipo alifático" significa que dicha poliamida de tipo alifático está presente en una proporción superior al 50% en peso en la capa (2). La poliamida alifática es lineal y no cicloalifática.

Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (2) comprende también una mayoría de unidades alifáticas, concretamente más del 50% de unidades alifáticas.

45 Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (2) consta de más del 75% de unidades alifáticas, preferentemente dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (2) es totalmente alifática.

Según la presente solicitud, el término "poliamida", también denominado PA, se refiere a:

- homopolímeros,
- copolímeros, o copoliamidas, basados en diferentes unidades amidas, como la copoliamida 6/12 con unidades amidas derivadas de la lactama-6 y la lactama-12,
- aleaciones de poliamida, donde la poliamida es el constituyente mayoritario.

También existe una clase ampliamente definida de copoliamidas, que aunque no se prefiere, está dentro del ámbito de la invención. Se trata de copoliamidas que comprenden no sólo unidades amidas (que serán mayoritarias, de ahí que deban considerarse copoliamidas en sentido amplio), sino también unidades de naturaleza no amida, por ejemplo unidades éter. Los ejemplos más conocidos son la PEBA o poliéter-bloque-amida, y sus variantes copoliamida-éster-éter, copoliamida-éter, copoliamida-éster. Se trata del PEBA-12, en el que las unidades de poliamida son las mismas que las de la PA12, y el PEBA-6.12, en el que las unidades de poliamida son las mismas que las de la PA6.12.

Las homopoliamidas, copoliamidas y aleaciones también se distinguen por su número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno, teniendo en cuenta que hay tantos átomos de nitrógeno como grupos amida (-CO-NH-).

Una poliamida de alto contenido en carbono es una poliamida con una elevada relación entre átomos de carbono (C) y átomos de nitrógeno (N). Se trata de poliamidas con al menos 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno, como la poliamida-9, la poliamida-12, la poliamida-11, la poliamida-10.10 (PA10.10), la copoliamida 12/10.T, la copoliamida 11/10.T, la poliamida-12.T, la poliamida-6.12 (PA6.12). T representa el ácido tereftálico.

La nomenclatura utilizada para definir las poliamidas se describe en la norma ISO 1874-1:1992 "Plásticos -- Materiales de poliamida (PA) para moldeo y extrusión -- Parte 1": Designación", en particular en la página 3 (tablas 1 y 2) y es bien conocida por los expertos en la materia.

Una poliamida baja en carbono es una poliamida con una proporción baja de átomos de carbono (C) con respecto a átomos de nitrógeno (N). Se trata de poliamidas con aproximadamente menos de 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno, como la poliamida-6, la poliamida-6.6, la poliamida-4.6, la copoliamida-6.T/6.6, la copoliamida 6.I/6.6, la copoliamida 6.T/6.I/6.6 y la poliamida 9.T. I representa el diácido isoftálico.

En el caso de una homopoliamida de tipo PA-X.Y, donde X denota una unidad obtenida a partir de una diamina e Y denota una unidad obtenida a partir de un diaácido, el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno es la media de los números de átomos de carbono presentes en la unidad obtenida a partir de la diamina X y en la unidad obtenida a partir del diaácido Y. La PA6.12 es una PA con 9 átomos de carbono por átomo de nitrógeno, es decir, una PA C9. PA6.13 está en C9.5.

En el caso de las copoliamidas, el número de átomos de carbono por átomo de nitrógeno se calcula según el mismo principio. El cálculo se basa en la proporción molar de las distintas unidades de amida. En el caso de una copoliamida con unidades no amidas, el cálculo se basa únicamente en la proporción de unidades amidas. Así, por ejemplo, PEBA-12, que es un copolímero en bloque de unidades de amida 12 y unidades de éter, el número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno será de 12, como para la PA12; para PEBA-6.12, será de 9, como para la PA6.12.

Así, las poliamidas de alto contenido en carbono, como la poliamida PA12 u 11, se adhieren con dificultad a un polímero EVOH, a una poliamida de bajo contenido en carbono, como la poliamida PA6, o a una aleación de poliamida PA6 y poliolefina (como, por ejemplo, una Orgalloy® comercializada por Arkema).

Sin embargo, se ha observado que las estructuras tubulares propuestas actualmente no son satisfactorias para un uso dedicado a los biocarburantes, ya que los requisitos de las especificaciones de los fabricantes de automóviles recordados anteriormente no pueden cumplirse todos simultáneamente.

Los biocarburantes no se derivan únicamente del petróleo, sino que incluyen una proporción de productos polares como alcoholes de origen vegetal, como etanol o metanol, de al menos el 3%. Esta tasa puede aumentar hasta el 85% o incluso el 95%.

Además, la temperatura de circulación del carburante tiende a aumentar como consecuencia de los nuevos motores (más confinados, que funcionan a temperaturas más elevadas).

En una realización ventajosa, dicha capa interior (2) o cada una de las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera, contiene de 0 a 1,5% en peso de plastificante relativo respectivamente al peso total de la composición de la capa (2) o al peso total de cada una de las composiciones de las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera.

En una realización ventajosa, en la estructura tubular multicapa (MLT) definida anteriormente, dicha capa interior (2) o cada una de las capas (2) y cualesquiera otras capas por debajo de la capa de barrera no contienen plastificante.

En esta realización todas las capas por debajo de la capa de barrera están completamente libres de plastificante y constituyen una de las estructuras preferidas de la invención. La presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) tal como se define anteriormente, en la que está presente al menos una capa más externa (3) situada por encima de la capa de barrera, comprendiendo dicha capa externa (3)

predominantemente al menos una poliamida de tipo alifático o que consiste en más de un 75% de unidades alifáticas, en particular dicha poliamida alifática que tiene un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno de 9,5 a 18, ventajosamente de 11 a 18.

- 5 La expresión "dicha capa exterior (3) comprende predominantemente al menos una poliamida de tipo alifático" significa que dicha poliamida de tipo alifático está presente en una proporción superior al 50% en peso en la capa (3). La poliamida alifática es lineal y no cicloalifática.

Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (3) comprende también una mayoría de unidades alifáticas, concretamente más del 50% de unidades alifáticas.

- 10 Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la(s) capa(s) (3) consta de más del 75% de unidades alifáticas, preferentemente dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la(s) capa(s) (3) es totalmente alifática.

Ventajosamente, dicha poliamida de tipo alifático mayoritaria de capa(s) (2) y capa(s) (3) comprende también una mayoría de unidades alifáticas, concretamente más del 50% de unidades alifáticas.

- 15 Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (2) y de la capa o capas (3) consta de más del 75% de unidades alifáticas, preferentemente dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (2) y de la capa o capas (3) es totalmente alifática.

- 20 Ventajosamente, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) tal como se ha definido anteriormente, en la que dicha capa exterior (3) comprende de 0 a 15% de plastificante en relación con el peso total de la composición de la capa (3), o en la que todas las capas exteriores comprenden por término medio de 0 a 5% de plastificante.

Es posible tener una mayor proporción de plastificante en la(s) capa(s) exterior(es), es decir, la(s) capa(s) por encima de la capa de barrera sin aumentar significativamente la proporción de extraíbles.

- 25 Como ya se ha indicado anteriormente para las capas (2), en el caso en que estén presentes varias capas (3), es posible que una de las capas exteriores tenga una proporción elevada de plastificante, como por ejemplo del 15% en peso, pero en este caso la proporción de plastificante se compensa con el espesor de la capa, que es entonces mucho más fina, de modo que el valor medio de plastificante presente en todas las capas interiores no supere el 5%. La proporción de plastificante en esta capa puede ser entonces de hasta el 15%, pero su espesor no supera el 20% del espesor total del tubo, preferiblemente no superior a 200µm.

- 30 La presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) que comprende una capa (3) tal como se ha definido anteriormente, en la que está presente al menos una segunda capa exterior (3') situada por encima de la capa de barrera, y situada por encima de la capa (3), dicha capa (3') está plastificada, estando dicho plastificante presente en particular en una proporción del 1,5% al 15% en peso con relación al peso total de la composición de dicha capa, el espesor de dicha capa (3') representa preferentemente hasta el 20% del espesor total de la estructura tubular, en particular hasta 200µm.

- 35 Al igual que la capa (3), la capa (3') comprende predominantemente una poliamida de tipo alifático, es decir, dicha poliamida de tipo alifático está presente en una proporción superior al 50% en peso en la capa (3'). La poliamida alifática es lineal y no cicloalifática.

Ventajosamente, dicha poliamida de tipo alifático mayoritaria de la capa o capas (3') comprende también una mayoría de unidades alifáticas, concretamente más del 50% de unidades alifáticas.

- 40 Ventajosamente, dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (3') consta de más del 75% de unidades alifáticas, preferentemente dicha poliamida de tipo mayoritariamente alifático de la capa o capas (3') es totalmente alifática.

- 45 En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT), en la que la(s) capa(s) (3) comprende(n) hasta un 1,5% en peso de plastificante, basado en el peso total de la composición de dicha capa o de todas las composiciones de las capas (3).

Ventajosamente, la estructura tubular multicapa (MLT) comprende una sola capa (3) y está exenta de plastificante.

Ventajosamente, la estructura tubular multicapa (MLT) comprende una única capa (3) y una única capa (2), estando las capas (2) y (3) exentas de plastificante.

- 50 En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT), en la que el contenido de plastificante de todas las capas por encima de la capa de barrera es como máximo del 5% en peso basado en el peso total de las composiciones de todas las capas por encima de la capa de barrera.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT), en la que la capa (3') es la más externa y es la única capa plastificada, estando la(s) capa(s) (3) libre(s) de plastificante.

La proporción de plastificante puede representar hasta el 15% en peso del peso total de la composición de la capa (3'). Cuanto mayor sea la proporción de plastificante, más fina será la capa (3'), representando el espesor de dicha capa (3') preferentemente hasta el 20% del espesor total de la estructura tubular, en particular hasta 200µm.

Ventajosamente, la estructura tubular multicapa (MLT) está constituida por cuatro capas, de exterior a interior (3')/(3)/(1)/(2), siendo la capa (3') la única plastificada en las proporciones definidas anteriormente, estando la capa (3) y la capa (2) libres de plastificante.

Una estructura tubular multicapa (MLT) constituida por cuatro capas de exterior a interior (3')/(3)/(1)/(2) tiene la ventaja de tener un alargamiento de rotura en  $t = 0$  cuando la estructura está muy seca con un nivel de humedad muy bajo entre 0 y 30% de humedad relativa, lo cual es muy bueno y notablemente mejor que una estructura cuyas capas (3'), (3) y (2) están desprovistas de plastificante.

Ventajosamente, en esta última realización, la capa (3') es la capa más externa y la poliamida de esta última es una poliamida de cadena larga, es decir, un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno observado  $C_e$  de entre 9,5 a 18, la capa (3) está situada entre la capa de barrera y la capa (3') y la poliamida de esta capa (3) es una poliamida de cadena corta, es decir, un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno anotado  $C_a$  de entre 4 y 9.

Ventajosamente, en la última realización, la capa (3') tiene un espesor de entre 100 y 200µm, la capa (3) tiene un espesor, de al menos 200 µm, la capa (1) tiene un espesor de entre 100 y 200µm.

Ventajosamente, en esta última realización, la capa (3') es la capa más externa y la poliamida de esta última es una poliamida de cadena larga, es decir, un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno señalado  $C_e$  de entre 9,5 y 18, la capa (3) está situada entre la capa de barrera y la capa (3') y la poliamida de esta capa (3) es una poliamida de cadena corta, es decir, un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno observado  $C_c$  de entre 4 y 9, la capa (3') tiene un espesor de entre 100 y 200 µm, la capa (3) tiene un espesor de al menos 200 µm, la capa (1) tiene un espesor de entre 100 y 200 µm.

Ventajosamente, la estructura tubular multicapa (MLT) está constituida por cinco capas de exterior a interior (3')/(3)/(1)/(2)/(2'), siendo la capa (3') la única plastificada en proporciones como las definidas anteriormente, estando la capa (3) y las capas (2) y (2') libres de plastificante, siendo la capa (2') una poliamida como la definida para la capa (2) pero diferente de la de la capa (2). Este tipo de estructura permite aumentar el alargamiento de rotura en condiciones de muy baja humedad) sin rigidizar excesivamente la estructura.

Cualquiera que sea el número de capas, tres, cuatro, cinco o más, las estructuras tubulares preferidas son las que contienen el menor plastificante posible, y preferentemente el menor plastificante en las capas más internas, es decir, las más próximas al fluido. Estas estructuras pueden ser las siguientes:

- Estructura tubular multicapa (MLT) que no contenga más de un 1,5% de plastificante en el primer 50% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.
- Estructura tubular multicapa (MLT) que no contenga más de un 1,5% de plastificante en el primer 75% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.
- Estructura tubular multicapa (MLT) que no contenga más de un 1,5% de plastificante en el primer 85% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.
- Estructura tubular multicapa (MLT) sin plastificantes en el primer 50% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.
- Estructura tubular multicapa (MLT) sin plastificantes en el primer 75% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.
- Estructura tubular multicapa (MLT) sin plastificantes en el primer 85% de su espesor a partir de la cara interior en contacto con el fluido.

La presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se definió anteriormente, en la que está presente al menos una capa (4), dicha capa (4) no contiene más del 15% en peso de plastificante, preferiblemente no más del 1,5% en peso de plastificante, basado en el peso total de los constituyentes de la capa (4), ventajosamente la capa (4) está libre de plastificante, dicha capa (4) comprende una mayoría de al menos una poliamida de tipo alifático o compuesta por más del 75% de unidades alifáticas, dicha poliamida alifática se selecciona entre:

- una poliamida denominada A con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado CA comprendido entre 4 y 7;
  - una poliamida denotada B y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denotado CB comprendido entre 7,5 y 9,5;
- 5        - una poliamida denominada C con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado CC comprendido entre 10 y 18;
- con la salvedad de que cuando dicha capa (4) comprende al menos tres poliamidas, se excluye al menos una de dichas poliamidas A, B o C,
- 10        dicha capa (4) está situada entre la capa de barrera (1) y la capa interior (2) y/o entre la capa exterior (3) y la capa de barrera (1);
- o dicha capa (4) es una capa aglutinante cuyo espesor representa hasta el 15% de la estructura (MLT).
- La capa (4) cuando no es una capa aglutinante es una poliamida de tipo alifático como la definida para las capas (2), (3) y (3').
- 15        Ventajosamente, la estructura tubular de la invención es una estructura de cuatro capas constituida desde el exterior al interior de las siguientes capas: (3) // (4) // (1) // (2), estando la capa (3) plastificada hasta un 15% como anteriormente y delgada y la capa (4) cuando es diferente de la capa aglutinante como se definió anteriormente está desprovista de plastificante así como la capa (2).
- 20        Ventajosamente, la estructura tubular de la invención es una estructura de cuatro capas constituida desde el exterior al interior de las siguientes capas: (3) // (1) // (4) // (2), estando la capa (3) plastificada hasta un 15% en peso como anteriormente y preferiblemente delgada y la capa (4) cuando es diferente de la capa aglutinante, como se definió anteriormente, está desprovista de plastificante así como la capa (2).
- Sin embargo, esta capa (3) plastificada hasta un 15% en peso no debe ser demasiado delgada, de lo contrario la capa de barrera es demasiado pequeña en el centro y la estructura MLT corre el riesgo de no ser lo suficientemente buena en caso de choque. Por otro lado, puede ser muy delgada si hay una capa gruesa adicional (no plastificada) entre la capa (3) y la capa (1), de modo que la capa (1) no quede demasiado descentrada.
- 25        Otra capa (2') y/o una capa (3') también pueden estar presentes en estos dos tipos de estructuras de cuatro capas.
- 30        Dicha capa (4) también puede ser un aglutinante como se describe, en particular, en las patentes EP 1452307 y EP1162061, EP 1216826 y EP0428833.
- Se implica que las capas (3) y (1) o (1) y (2) se adhieren entre sí. La capa aglutinante está destinada a intercalarse entre dos capas que no se adhieren o se adhieren con dificultad entre sí.
- 35        El aglutinante puede ser por ejemplo, pero sin limitarse a estos, una composición a base de 50% de copoliamida 6/12 (relación 70/30 en masa) de Mn 16000, y 50% de copoliamida 6/12 (relación 30/70 en masa) de Mn 16000, una composición a base de PP (polipropileno) injertado con anhídrido maleico, conocido con el nombre de Admer QF551A de la empresa Mitsui, una composición a base de PA610 (de Mn 30000, y según se define en otro lugar) y 36% de PA6 (de Mn 28000) y 1.2% de estabilizantes orgánicos (compuesto por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0.2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0.2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba), una composición a base de PA612 (de Mn 29000, y según se define en otro lugar) y 36% de PA6 (de Mn 28000, y según se define en otro lugar) y 1.2% de estabilizantes orgánicos (consistentes en 0.8% fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0.2% fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0.2% anti-UV Tinuvin 312 de Ciba), una composición a base de PA610 (Mn 30000, y según se define en otra parte) y 36% PA12 (Mn 35000, y según se define en otra parte) y 1.2% de estabilizantes orgánicos (compuestos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0.2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0.2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba, 0.2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba), una composición a base de 40% PA6 (Mn 28000, según se define en otro lugar), 40% PA12 (Mn 35000, según se define en otro lugar) y 20% EPR funcionalizado Exxelor VA1801 (Exxon) y 1.2% de estabilizantes orgánicos (compuesto por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0.2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0.2% estabilizador UV Tinuvin 312 de Ciba) o una composición a base de 40% PA6.10 (Mn 30000, y como se define en otro lugar), 40% PA6 (Mn 28000, y como se define en otro lugar) y 20% modificador de impacto etileno/acrilato de etilo/anhídrido en una relación en peso de 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2.16 kg), y 1,2% de estabilizantes orgánicos (compuestos por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0.2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba y 0.2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba).



En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se definió anteriormente, en la que está presente una capa (4'), dicha capa (4') comprende mayoritariamente al menos una poliamida de tipo alifático o constituida por más del 75% de unidades alifáticas, dicha poliamida alifática se selecciona entre:

- 5        - una poliamida denominada A con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado CA comprendido entre 4 y 7;
- una poliamida denotada B y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denotado CB comprendido entre 7,5 y 9,5;
- 10       - una poliamida denominada C con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado CC comprendido entre 10 y 18;

con la salvedad de que cuando dicha capa (4') comprende al menos tres poliamidas, se excluye al menos una de dichas poliamidas A, B o C,

o dicha capa (4') es una capa aglutinante cuyo espesor representa hasta el 15% de la estructura (MLT),

- 15       dicha al menos una poliamida de dicha capa (4') puede ser idéntica o diferente de dicha poliamida de la capa (4);

dicha capa (4') situada entre la capa exterior (3) y la capa de barrera (1) y dicha capa aglutinante (4) situada entre la capa de barrera (1) y la capa interior (2),

La capa (4') puede contener o no un plastificante. Ventajosamente, está libre de plastificante al igual que la capa (2) y la capa (4), siendo la capa (3) plastificada pero delgada como se ha definido anteriormente.

- 20       En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como la definida anteriormente, en la que la poliamida de la capa interior (2) o la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida totalmente alifática, preferiblemente la poliamida de la capa interior (2) y la poliamida de la capa exterior (3) son poliamidas totalmente alifáticas.

- 25       En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que está presente una segunda capa de barrera (5), siendo dicha segunda capa de barrera (5) adyacente o no a la primera capa de barrera (1) y estando situada por debajo de dicha capa de barrera (1).

- 30       Puede ser útil, en particular para las gasolinas alcohólicas, y especialmente para las que contienen metanol, aplicar una segunda capa de barrera para limitar aún más la difusión de la gasolina en la atmósfera y/o reducir el nivel de extraíbles.

Esta segunda capa de barrera es diferente de la primera capa de barrera (1).

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que la capa de barrera (1) es una capa de EVOH.

- 35       En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que el EVOH es un EVOH que comprende hasta un 27% de etileno.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que el EVOH es un EVOH que comprende un modificador de impacto.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que la capa de barrera (1) es una capa de poliftalamida (PPA).

- 40       El término PPA designa una composición basada predominantemente en una poliamida que comprende una mayoría de unidades que incluyen al menos un monómero aromático, en particular una poliftalamida del tipo copoliamida 6. La copoliamida se denomina copoliamida HTN.T/x (o x denota uno o más comonómeros) como Zytel HTN de la empresa Dupont, como Grivory HT de la empresa Ems, como Amodel de la empresa Solvay, como Genestar de Kuraray, como composiciones de PPA basadas en coPA6T/6I, coPA6T/66, coPA6T/6,
- 45       coPA6T/6I/66, PPA9T, coPPA9T/x, PPA10T, coPPA10T/x.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que la capa de barrera (1) es una capa de EVOH y la segunda capa de barrera (5) es una capa de PPA o fluoropolímero, en particular del tipo ETFE, EFEP, CPT.

- 50       Ventajosamente, la capa de barrera (1) es una capa de EVOH y la segunda capa de barrera (5) es una capa de PPA.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que la capa de barrera (1) es una capa de EVOH y la segunda capa de barrera (5) es una capa de PPA.

- 5 En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que la capa de barrera (1) es una capa de EVOH y la segunda capa de barrera (5) es una capa de fluoropolímero, en particular del tipo ETFE, EFEP, CPT.

10 Ventajosamente, en la estructura tubular multicapa (MLT) definida anteriormente, la poliamida de la capa interior (2) es una composición a base de una poliamida seleccionada entre A, B o C como se ha definido anteriormente, en particular PA6, PA66, PA6/66, PA11, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama.

15 Ventajosamente, en la estructura tubular multicapa (MLT) tal como se ha definido anteriormente, la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida seleccionada entre B o C tal como se ha definido anteriormente, en particular PA 11, PA12, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama.

20 Ventajosamente, en la estructura tubular multicapa (MLT) tal como se ha definido anteriormente, la poliamida de la capa interior (2) es una composición a base de una poliamida seleccionada entre A, B o C tal como se ha definido anteriormente, en particular PA6, PA66, PA6/66, PA11, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, las poliamidas obtenidas a partir de una lactama se lavan ventajosamente, y la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida seleccionada entre B o C tal como se ha definido anteriormente, en particular PA11, PA12, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, las poliamidas obtenidas a partir de una lactama se lavan ventajosamente.

25 En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se define a continuación, en la que la poliamida de la capa interior (2) o de al menos una de las otras capas (2) es una poliamida conductora.

Cuando la estructura tubular de la invención comprende varias capas (2), la capa conductora es la más interna, es decir, la que está en contacto con el fluido.

30 Ventajosamente, en la estructura tubular multicapa (MLT) definida anteriormente, la poliamida de la capa (4) y/o (4') es una mezcla de una poliamida que tiene un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno de 10 o más y una poliamida que tiene un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno de 6 o menos, por ejemplo PA12 y PA6 y una (co)poliolefina funcionalizada con anhídrido.

35 Ventajosamente, en la estructura tubular multicapa (MLT) definida anteriormente, la poliamida de la capa (4) y/o (4') se selecciona entre las mezclas binarias: PA6 y PA12, PA6 y PA612, PA6 y PA610, PA12 y PA612, PA12 y PA610, PA1010 y PA612, PA1010 y PA610, PA1012 y PA612, PA1012 y PA610.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se ha definido anteriormente, en la que al menos una de las capas (2), (3), (3'), (4) y (4') comprende al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.

Está bastante claro que el modificador de impacto o aditivo no es un plastificante.

40 Ventajosamente, las capas (2) y (3) comprenden al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.

Ventajosamente, las capas (2), (3) y (3') comprenden al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.

Ventajosamente, las capas (2), (3), (3') y (4) comprenden al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.

45 Ventajosamente, las capas (2), (3), (3'), (4) y (4') comprenden al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.

50 En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se define anteriormente, en la que la estructura comprende tres capas en el siguiente orden (3)/(1)/(2), las capas (3) y/o (2) no contienen más del 1,5 % en peso de plastificante, con respecto al peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (3) y/o (2) está(n) libre(s) de plastificante.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se definió anteriormente, en la que la estructura comprende cuatro capas en el siguiente orden (3)/(3)/(1)/(2), siendo la capa (3') como se definió anteriormente, la capa (2) y/o (3) no contienen más del 1,5 % en peso de plastificante,

con respecto al peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (2) y/o (3) está(n) libre(s) de plastificante.

En otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se definió anteriormente, en la que la estructura comprende cinco capas en el siguiente orden:

- 5 (3')/(3)/(1)/(5)/(2) en el que la capa (1) es una capa de EVOH, la capa (5) es una capa de PPA, la capa (2) no contiene más del 1,5 % en peso de plastificante, con respecto al peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (2) está libre de plastificante, las capas (3) y (3') comprenden plastificante; o
- 10 (3')/(3)/(1)/(2)/(5) en el que la capa (1) es una capa de EVOH, la capa (5) es una capa de PPA, la capa (2) no contiene más del 1,5 % en peso de plastificante, con respecto al peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (2) está libre de plastificante, las capas (3) y (3') comprenden plastificante; o
- 15 (3)/(4')/(1)/(4)/(2) en el que la capa (3) es como se define en la reivindicación 3, la capa (2) y (4) no contienen más del 1,5% en peso de plastificante, basado en el peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (2) y/o (4) no contienen plastificante, la capa (4') contiene plastificante, en particular, la capa (4') está libre de plastificante.

Según otra realización, la presente invención se refiere a una estructura tubular multicapa (MLT) como se define anteriormente, en donde la estructura comprende las capas en el siguiente orden:

- 20 (3')/(3)/(4')/(1)/(4)/(2) en el que las capas (3) y (3') son como se definieron anteriormente, la capa (2) y (4) no contienen más del 1,5 % en peso de plastificante, con respecto al peso total de la composición de cada capa, en particular la capa (2) y/o (4) está(n) libre(s) de plastificante, la capa (4') comprende plastificante, en particular la capa (4') está libre de plastificante.

- 25 En particular, dicha capa (3') de la estructura de seis capas anterior está plastificada, estando dicho plastificante presente en particular en una proporción de 1,5% a 15% en peso con respecto al peso total de la composición de dicha capa, el espesor de dicha capa (3') representa preferentemente hasta 20% del espesor total de la estructura tubular, en particular hasta 200µm, en particular la capa (3') es la más externa y es la única plastificada, estando la(s) capa(s) (3) libres de plastificante.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de una estructura tubular multicapa MLT, como se ha definido anteriormente, para transportar fluidos, en particular gasolina.

- 30 Un valor de extraíbles menor o igual a aproximadamente 6g/m<sup>2</sup> de superficie interna del tubo indica que la proporción de extraíbles es muy baja y por lo tanto evitará la obstrucción de los inyector.

#### **Ejemplos (sólo los ejemplos 11-14 se ajustan a la invención)**

La invención se describirá ahora con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos no limitativos.

Las siguientes estructuras se han preparado por extrusión:

- 35 Los tubos multicapa se fabrican por coextrusión. Se utiliza una línea de extrusión multicapa industrial McNeil, equipada con 5 extrusoras conectadas a un cabezal de extrusión multicapa con mandriles en espiral.

Los tornillos utilizados son extrusoras monohusillo con perfiles de tornillo adaptados a las poliamidas. Además de las 5 extrusoras y el cabezal de extrusión multicapa, la línea de extrusión comprende:

- 40 - un conjunto matriz-punzón, situado en el extremo del cabezal de coextrusión; el diámetro interior de la matriz y el diámetro exterior del punzón se seleccionan en función de la estructura que se vaya a fabricar y de los materiales de que esté hecha, así como de las dimensiones del tubo y de la velocidad de la línea;
- 45 - un depósito de vacío con un nivel de vacío ajustable. Este depósito se llena de agua, generalmente mantenida a 20°C, en la que se sumerge un calibrador para dar forma al tubo hasta sus dimensiones finales. El diámetro del calibre se adapta a las dimensiones del tubo que se va a fabricar, normalmente de 8,5 a 10 mm para un tubo con un diámetro exterior de 8 mm y un grosor de 1 mm;
- una sucesión de tanques de refrigeración en los que el agua se mantiene a unos 20 °C, lo que permite enfriar el tubo en su recorrido desde el cabezal hasta el banco de tiro;
- un medidor de diámetro;
- 50 - un banco de sorteo.

La configuración de 5 extrusores se utiliza para fabricar tubos que van de 2 capas a 5 capas. En el caso de estructuras con menos de 5 capas, se alimentan varias extrusoras con el mismo material. En el caso de estructuras con 6 capas, se conecta una extrusora adicional y se añade un mandril en espiral al cabezal existente para producir la capa interior en contacto con el fluido.

- 5 Antes de las pruebas, para garantizar las mejores propiedades de los tubos y la calidad de la extrusión, se comprueba que los materiales extruidos tengan un contenido de humedad residual antes de la extrusión inferior al 0,08%. Si no es el caso, el material se seca antes de la prueba, generalmente en un secador al vacío, durante 1 noche a 80°C.

- 10 Los tubos, que responden a las características descritas en la presente solicitud de patente, se tomaron, después de la estabilización de los parámetros de extrusión, las dimensiones del tubo referido ya no cambian con el tiempo. El diámetro se comprueba mediante un medidor de diámetro láser instalado en el extremo de la línea. La velocidad típica de la línea es de 20 m/min. Generalmente varía entre 5 y 100 m/min.

La velocidad del tornillo de las extrusoras depende del espesor de la capa y del diámetro del tornillo, como es sabido por el experto en la materia.

- 15 En general, las temperaturas de las extrusoras y del utillaje (cabezal y acoplamiento) deben ajustarse para que estén suficientemente por encima de la temperatura de fusión de las composiciones consideradas, de modo que permanezcan en estado fundido, evitando así que se solidifiquen y bloqueen la máquina.

- 20 Las estructuras tubulares se sometieron a pruebas con diversos parámetros (Tabla I). Se determinó la cantidad de extraíbles y se evaluaron las propiedades de barrera, así como el impacto y el estallido. El cuadro II muestra las pruebas utilizadas y la clasificación de los resultados.

TABLA I

Ejemplos y contraejemplos	Extraíbles	Barrera	Impacto	Estallido (1)
Contraejemplo 1: PA12-TL / aglutinante / EVOH / aglutinante / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 2: PA12-TL / aglutinante / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 3: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 4: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA11-TL 400/50/150/50/350µm	>30	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 5: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-no-plast / PA610-TL 400/50/150/50/350µm	>30	Buena	Buena	Buena
Ej.1: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA610-NoPlast 400/50/150/50/350µm	<5.5	Buena	Buena	Buena
Ej.2: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA612-NoPlast 400/50/150/50/350µm	<6	Buena	Buena	Buena

# ES 3 024 732 T3

(continuación)

Ejemplos y contraejemplos	Extraíbles	Barrera	Impacto	Estallido (1)
Ej. 3 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / coPA612-6T-NoPlast 400/50/150/50/350µm	<6	Buena	Buena	Buena
Ej. 4 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / PA6-NoPlast 400/50/150/400µm	<6	Buena	Buena	Buena
Ej. 5 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / PA610-NoPlast 400/50/150/400µm	<5.5	Buena	Buena	Buena
Ej. 6 PA610-NoPlast / EVOH / PA610-NoPlast 450/150/400 µm	<5.5	Buena	límite	Muy buena
Ej. 7 PA11-TL / PA610-NoPlast / EVOH / PA610-NoPlast 150/300/150/400µm	<5.5	Buena	Buena	Muy buena
Ej. 8 PA11-TL / PA610-NoPlast / EVOH / PA610-NoPlast / PA11-NoPlast 150/300/150/250/150µm	<5.5	Buena	Muy buena	Muy buena
Ej. 9 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA610-NoPlast 550/50/150/50/200µm	<4.5	Buena	límite	Buena
Ej. 10 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH24 / aglutinante-NoPlast / PA610-NoPlast 400/50/150/50/350µm	<5.5	Muy buena	Buena	Buena
Ej. 11 PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOHhi / aglutinante-NoPlast / PA610-NoPlast (550/50/150/50/200µ)	<4.5	Buena	Buena	Buena
Ej. 12 PA12-TL / aglutinante/ EVOHhi / aglutinante-NoPlast / PA610-NoPlast 550/50/150/50/200µ	<5.5	Buena	Buena	Buena
Ej. 13 PA12-TL / aglutinante2 / EVOHhi / aglutinante2-NoPlast / PA610-NoPlast 550/50/150/50/200µ	<5.5	Buena	Buena	Buena
Ej. 14 PA12-TL / aglutinante / EVOHhi / aglutinante-NoPlast / PA612-NoPlast 550/50/150/50/200µ	<6	Buena	Buena	Buena
Ej. 15 PA12-TL / PPA10T / PA11-NoPlast 600/250/150µm	<5	límite	Buena	Buena

(continuación)

Ejemplos y contraejemplos	Extraíbles	Barrera	Impacto	Estallido (1)
Ej. 16 PA12-TL / aglutinante / EVOH / PA610-NoPlast / PPA10T 350/50/100/400/100µm	<3	Muy buena	Buena	Muy buena
Contraejemplo 1: PA12-TL / aglutinante / EVOH / aglutinante / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 2: PA12-TL / aglutinante / EVOH / aglutinante-Noplast / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
Contraejemplo 3: PA12-NoPlast / aglutinante-NoPlast / EVOH / aglutinante-NoPlast / PA12-TL 400/50/150/50/350µm	>50	Buena	Buena	Buena
1) El estallido es el que se produce después de al menos 96 horas con biogasolina FAM-B en su interior, por lo que buscamos un valor lo suficientemente alto como para mantener la presión.				

TABLA II

Propiedades	Muy bueno (TB)	Bueno (B)	Límite (AB)	Malo (Mv)
Barrera de biogasolina CE10 60°C g/m <sup>2</sup> .24h, barrera gruesa 150µm	<0.2	0.2-1	1-3	> 3
Extraíbles: esta prueba consiste en llenar un tubo con gasolina alcohólica del tipo FAM-B a 60°C durante 96 horas, luego vaciarlo y filtrarlo en un vaso de precipitados, dejar que se evapore y pesar el residuo, que debe ser inferior o igual a 6g/m <sup>2</sup> (superficie interna del tubo).	<4,5 g/m <sup>2</sup> superficie del tubo (superficie interior int)	4,5-5,5 g/m <sup>2</sup> superficie del tubo (superficie interior int)	5,5-6 g/m <sup>2</sup> superficie del tubo (superficie interior int)	> 6 g/m <sup>2</sup> superficie del tubo (superficie interna int)
Impacto VW-40°C Norma VW TL52435 2010	<4% de rotura	<11% de rotura	<21% de rotura	>22% de rotura
Estallido tras envejecimiento Norma VW TL52435 2010	>30 N/mm <sup>2</sup> (MPa)	30-27 N/mm <sup>2</sup> (MPa)	27-25 N/mm <sup>2</sup> (MPa)	<25 N/mm <sup>2</sup> (MPa)

- 5 Las mediciones de permeabilidad de la gasolina (barrera de biogasolina) se determinan a 60°C utilizando un método gravimétrico con EC10: isooctano/tolueno/etanol = 45/45/10 vol.%.  
La permeabilidad instantánea es nula durante el periodo de inducción, luego aumenta gradualmente hasta un valor de equilibrio que corresponde al valor de permeabilidad en estado estacionario. Este valor en estado estacionario se considera la permeabilidad del material.

10 Composiciones

- PA12-TL: denota una composición a base de poliamida 12 de Mn (número de masa molecular) 35.000, que contiene un 6% de plastificante BBSA (bencil butil sulfonamida), y un 6% de EPR funcionalizado con anhídrido VA1801 de Exxelor (empresa Exxon), y un 1.2% de estabilizantes orgánicos (compuestos por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba y 0,2% de anti-UV Tinuvin 312 de Ciba).  
15 La temperatura de fusión de esta composición es de 175°C.

## ES 3 024 732 T3

PA12-NoPlast = PA12-TL sin plastificante (el plastificante se sustituye por el mismo % de PA12)

5 PA11-TL designa una composición a base de poliamida 11 de Mn (número de masa molecular) 29.000, que contiene un 5% de plastificante BBSA (bencilbutil sulfonamida), un 6% de modificador de impacto etileno/acrilato de etilo/anhídrido en una relación de peso de 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C bajo 2.16 kg), y 1,2% de estabilizantes orgánicos (compuesto por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0,2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba). La temperatura de fusión de esta composición es de 185°C.

PA11-NoPlast = PA11-TL sin plastificante (el plastificante se sustituye por PA11)

PA610-TL = PA610 + 12% modificador de impacto EPR1 + estabilizador orgánico + 10% plastificante

10 PA610-NoPlast = PA610-TL sin el plastificante (este último se sustituye por PA610)

PA612-TL = PA612 + 12% modifiant choc EPR1 + stabilisant organique + 9%plastifiant

PA612-NoPlast = PA612-TL sin plastificante (el plastificante se sustituye por PA612)

PA6-TL = PA6 + 12% modifiant choc EPR1 + stabilisant organique + 12% plastifiant

PA6-NoPlast = PA6-TL sin plastificante (el plastificante se sustituye por PA6)

- 15
- PA12: Poliamida 12 con un Mn (número de masa molecular) de 35.000. Su temperatura de fusión es de 178°C y su entalpía de fusión es de 54kJ/m2.
  - PA11: Poliamida 11 con un Mn (número de masa molecular) de 29.000. Su temperatura de fusión es de 190°C y su entalpía de fusión es de 56kJ/m2.
- 20
- PA610: Poliamida 6.10 con Mn (número de masa molecular) 30.000. Su temperatura de fusión es de 223°C y su entalpía de fusión es de 61kJ/m2.
  - PA612: Poliamida 6.12 con un Mn (número de masa molecular) de 29.000. Su temperatura de fusión es de 218°C y su entalpía de fusión es de 67kJ/m2.
  - PA6: Poliamida 6 con un Mn (número de masa molecular) de 28.000. Su temperatura de fusión es de 220°C y su entalpía de fusión es de 68kJ/m2.
- 25
- EPR1: Designa un EPR funcionalizado por un grupo de función anhídrido reactivo (al 0,5-1% en masa), con MFI 9 (a 230°C, bajo) 10kg, del tipo Exxellor VA1801 de Exxon.

Estabilizante orgánico = 1,2% de estabilizantes orgánicos consistentes en 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 de la empresa Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 de la empresa Ciba, 0,2% de anti-UV (Tinuvin 312 de la empresa Ciba).

30 Plastificante = BBSA (bencil butil sulfonamida).

coPA612-6T-NoPlast = coPA6.12/6.T con 20% mol de 6.T (entonces 80% mol de 6.12) (este coPA hace MFI 235°C, 5kg = ( T° fusión = 200°C) + 20% EPR1 + stab orga

PPA10T = coPA10.T/6.T relación molar 60/40 T fusión 280°C + 18% EPR1 + stab orga

PA11cond-noplast = PA11 de Mn 15000 + 9%EPR1 + 22% negro de humo tipo Ensaco 200

35 Liant = Composición a base de 43,8% PA612 (t.q definido en otro lugar), 25% PA6 (t.q definido en otro lugar) y 20% modificador de impacto tipo EPR1, y 1,2% estabilizantes orgánicos (consistentes en 0.8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0,2% de estabilizador UV Tinuvin 312 de Ciba), y 10% de plastificante BBSA (bencil butil sulfonamida).

40 Liant-NoPlast = Composición a base de 48,8% PA612 (t.q definido en otra parte), 30% PA6 (t.q definido en otra parte) y 20% modificador de impacto tipo EPR1, y 1,2% de estabilizantes orgánicos (compuesto por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba y 0,2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba).

45 Liant2 = Composición a base de 43,8% de PA610 (t.q definido en otro lugar), 25% de PA6 (t.q definido en otro lugar) y 20% de modificador de impacto de tipo EPR1, y 1,2% de estabilizantes orgánicos (compuestos de 0.8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0,2% de estabilizador UV Tinuvin 312 de Ciba), y 10% de plastificante BBSA (bencil butil sulfonamida).

## ES 3 024 732 T3

Liant2-NoPlast = Composición a base de 48,8% PA610 (t.q definido en otra parte), 30% PA6 (t.q definido en otra parte), y 20% modificador de impacto tipo EPR1, y 1.2% de estabilizantes orgánicos (compuesto por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba y 0,2% de estabilizante UV Tinuvin 312 de Ciba).

- 5        EVOH = EVOH con 32% de etileno, tipo EVAL FP101B (empresa Eval)
- EVOH24 = EVOH con 24% de etileno, tipo EVAL M100B (empresa Eval)
- EVOHhi = EVOH con 27% de etileno y modificado por impacto, tipo EVAL LA170B (empresa Eval)
- PPA10T/6T = coPA10.T/6.T con 40% mol de 6.T (MFI 300°C, 5kg = 8, y T de fusión 280°C) + 15% EPR1 + stab orga
- 10       EFEPc = EFEP funcionalizado y conductor tipo Neoflon RP5000AS de Daikin Liant PA610 + PA6. Designa una composición a base de PA612 (Mn 29000, y como se define en otra parte) y 36% de PA6 (Mn 28000, y como se define en otra parte) y 1,2% de estabilizantes orgánicos (constituidos por 0,8% de fenol Lowinox 44B25 de Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 de Ciba, 0,2% de anti-UV Tinuvin 312 de Ciba).
- 15       Las estructuras con capas sin plastificante situadas bajo la barrera y en particular en contacto con el fluido muestran excelentes resultados en el ensayo de extraíbles y mucho mejores que los contraejemplos en los que la capa en contacto con el fluido está plastificada.



# REIVINDICACIONES

1. Estructura tubular multicapa (MLT) destinada al transporte de carburantes, en particular gasolina, en particular gasolina alcohólica, que comprende, de fuera hacia dentro, al menos una capa de barrera (1) y al menos una capa interior (2) situada debajo de la capa de barrera,

5        siendo la capa de barrera (1) una capa hecha de EVOH que comprende un modificador de impacto, conteniendo dicha capa interior (2) o todas las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera, por término medio de 0 a 1,5% en peso de plastificante en relación, respectivamente, con el peso total de la composición de la capa (2) o con el peso total de todas las composiciones de las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera,

10       comprendiendo dicha capa interior (2) una mayoría de al menos una poliamida de tipo alifático o constituida por más del 75% de unidades alifáticas, siendo dicha poliamida alifática seleccionada entre:

- una poliamida denominada A con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_A$  comprendido entre 4 y 7;
- una poliamida denominada B y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_B$  comprendido entre 7,5 y 9,5;
- 15       - una poliamida denominada C con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_C$  comprendido entre 10 y 18;

con la salvedad de que cuando dicha capa interior (2) comprende al menos tres poliamidas, se excluye al menos una de dichas poliamidas A, B o C,

20       está presente al menos una capa exterior (3) situada por encima de la capa de barrera, comprendiendo dicha capa exterior (3) predominantemente al menos una poliamida de tipo alifático o constituida por más del 75% de unidades alifáticas, en particular presentando dicha poliamida alifática un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno comprendido entre 9,5 y 18, ventajosamente entre 11 y 18,

25       está presente al menos una segunda capa exterior (3') situada por encima de la capa de barrera, estando dicha capa (3') situada por encima de la capa (3), estando dicha capa (3') plastificada, estando dicho plastificante presente en particular en una proporción del 1,5% al 15% en peso con respecto al peso total de la composición de dicha capa, representando el espesor de dicha capa (3') preferentemente hasta el 20% del espesor total de la estructura tubular, en particular hasta 200µm,

30       está presente al menos una capa (4), conteniendo dicha capa (4) no más del 15% en peso de plastificante, preferentemente no más del 1,5% en peso de plastificante, en relación con el peso total de los constituyentes de la capa (4), ventajosamente la capa (4) no contiene plastificante,

comprendiendo dicha capa (4) mayoritariamente al menos una poliamida de tipo alifático o constituida por más del 75% de unidades alifáticas, siendo dicha poliamida alifática seleccionada entre:

- 35       - una poliamida denominada A con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_A$  comprendido entre 4 y 7;
- una poliamida denominada B y un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_B$  comprendido entre 7,5 y 9,5;
- 40       - una poliamida denominada C con un número medio de átomos de carbono por átomo de nitrógeno denominado  $C_C$  comprendido entre 10 y 18;

con la salvedad de que cuando dicha capa (4) comprende al menos tres poliamidas, se excluye al menos una de dichas poliamidas A, B o C,

estando dicha capa (4) situada entre la capa de barrera (1) y la capa interior (2) y/o entre la capa exterior (3) y la capa de barrera (1);

45       o bien dicha capa (4) es una capa aglutinante cuyo espesor representa hasta el 15% de la estructura (MLT),

2. Estructura tubular multicapa (MLT) según la reivindicación 1, en la que dicha capa interior (2) o cada una de las capas (2) y cualesquiera otras capas situadas por debajo de la capa de barrera están exentas de plastificante.

3. Estructura tubular multicapa (MLT) según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha capa exterior (3) comprende de 0 a 15% de plastificante en relación con el peso total de la composición de la capa (3), o en la que todas las capas exteriores comprenden por término medio de 0 a 5% de plastificante.
- 5 4. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la capa (3') es la más externa y es la única plastificada, estando las capas (3) desprovistas de plastificante.
5. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la poliamida de la capa interior (2) o la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida totalmente alifática, preferentemente la poliamida de la capa interior (2) y la poliamida de la capa exterior (3) son poliamidas totalmente alifáticas.
- 10 6. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la poliamida de la capa interior (2) es una composición a base de una poliamida seleccionada entre A, B o C, como se define en la reivindicación 1, en particular PA6, PA66, PA6/66, PA11, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama.
- 15 7. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida seleccionada entre B o C como se define en la reivindicación 1, en particular PA11, PA12, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama.
- 20 8. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la poliamida de la capa interior (2) es una composición a base de una poliamida seleccionada entre A, B o C como se define en la reivindicación 1, en particular PA6, PA66, PA6/66, PA11, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama, y la poliamida de la capa exterior (3) es una poliamida seleccionada entre B o C como se define en la reivindicación 1, en particular PA11, PA12, PA610, PA612, PA1012, las copoliamidas correspondientes y las mezclas de dichas poliamidas o copoliamidas, estando ventajosamente lavadas las poliamidas obtenidas a partir de una lactama.
- 25 9. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la poliamida de la capa interior (2) o de al menos una de las otras capas (2) es una poliamida conductora.
10. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 5 a 9, en la que la poliamida de la capa (4) se selecciona entre las mezclas binarias:
- 30 PA6 y PA12, PA6 y PA612, PA6 y PA610, PA12 y PA612, PA12 y PA610, PA1010 y PA612, PA1010 y PA610, PA1012 y PA612, PA1012 y PA610.
11. Estructura tubular multicapa (MLT) según una de las reivindicaciones 1 a 1, en la que al menos una de las capas (2), (3), (3') y (4) comprende al menos un modificador de impacto y/o al menos un aditivo.
- 35 12. Utilización de una estructura tubular multicapa MLT, según una de las reivindicaciones 1 a 11, para el transporte de carburantes, en particular gasolina.