



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0507164-0 B1

(22) Data do Depósito: 27/01/2005

(45) Data de Concessão: 07/08/2018



★ B R P I 0 5 0 7 1 6 4 B 1 ★

(54) Título: TUBO MULTICAMADAS

(51) Int.Cl.: F16L 11/04; B32B 1/08; F16L 11/12; F16L 11/127

(30) Prioridade Unionista: 27/01/2004 JP 2004-018368

(73) Titular(es): UBE INDUSTRIES, LTD.. ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED. KURARAY CO., LTD

(72) Inventor(es): TOMOHARU NISHIOKA; KOJI NAKAMURA; TSUYOSHI IWASA; ATSUSHI FUNAKI;
EIICHI NISHI; KOICHI UCHIDA; TSUGUNORI KASHIMURA; TAKASHI YAMASHITA; YUJI
MUNESAWA

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/07/2006

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TUBO MULTICAMADAS".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um tubo multicamadas compreendendo uma camada formada de poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada formada de uma poliamida semi-aromática tendo uma estrutura específica, e uma camada formada de um polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um tubo multicamadas excelente em uma propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina, em adesão intercamadas, em resistência ao impacto a baixa temperatura, em resistência ao calor e em resistência química.

Antecedentes da Técnica

O material principal de um tubo para tubulação automotiva está mudando de um metal para um a resina leve com uma excelente propriedade de prevenção de ferrugem assegurada, de forma a superar um velho problema de ferrugem devido a agentes anticongelamento em estradas ou atender aos requisitos recentes de economia de energia que é um tema premente em vista da prevenção do aquecimento global. A resina geralmente usada para a tubulação inclui uma resina à base de poliamida, uma resina saturada à base de poliéster saturada, uma resina à base de poliolefina, uma resina termoplástica à base de poliuretano, e similares. Entretanto, um tubo de camada única usando tal resina é insuficiente em resistência ao calor, resistência química e similares e, portanto, a sua faixa aplicável é limitada.

Na tubulação para automóveis, do ponto de vista de redução do consumo de gasolina e manutenção de alta performance, uma gasolina contendo oxigênio tendo nela misturados álcoois tendo baixo ponto de ebulição, tal como metanol e etanol, ou éteres tais como metil-terc-butil éter (MTBE), é transferida. Além disso, em vista da antipoluição ambiental, regras rígidas em relação ao gás de escapamento foram implementadas recentemente, incluindo a prevenção de que hidrocarbonetos voláteis ou similares vazem

para o ar pela difusão através das paredes da tubulação. As regras tornar-se-ão mais e mais rígidas no futuro e é desejado evitar-se ao máximo a permeação e evaporação do combustível através das paredes da tubulação. Tais regras rígidas não podem ser satisfeitas por um tubo de camada única empregado convencionalmente usando-se uma resina à base de poliamida, particularmente poliamida 11 ou poliamida 12 excelentes na resistência, dureza, resistência química e flexibilidade, porque a capacidade de evitar a permeação do combustível acima descrito é insuficiente. Assim, uma melhoria é necessária na prevenção de, particularmente, permeação álcool-gasolina.

Quanto ao método para resolver esse problema, foi proposto um tubo multicamadas tendo disposta nele uma resina tendo boa propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina, tal como um produto da saponificação do copolímero acetato de etileno vinila (EVOH), polimetaxileno adipamida (poliamida MXD6), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN), naftalato de polibutileno (PBN), sulfeto de polifenileno (PPS), fluoreto de polivinilideno (PVDF), copolímero etileno/tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero etileno/clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno (TFE/HFP FEP), copolímero tetrafluoroetileno/perfluoro(alquila vinil éter) (TFE/PAVE, PFA) e copolímero fluoreto de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/vinilideno (TFE/HFP/VDF, THV) (veja, por exemplo, Kohyo (National Publication of Translated Version) nº 7-507739).

Além disso, foi proposto um tubo de transferência de combustível onde uma resina à base de flúor é disposta como uma camada interna e uma camada compreendendo um produto da saponificação do copolímero etileno/vinil acetato é disposta fora da camada interna (veja Kokai (Japanese Unexamined Patent Publication) nº 5-247478). Entretanto, o produto da saponificação do copolímero etileno/vinil acetato (EVOH) usado nesta técnica está faltando na estabilidade térmica e quando a temperatura do molde, na seção de submersão, for alta durante a modelagem da co-extrusão com uma resina à base de flúor, o polímero pode sofrer deterioração térmica. Para

evitar esse problema, o ponto de fusão da resina à base de flúor pode ser reduzido pelo controle da razão de composição de seus monômeros e tornada próxima da temperatura de processamento do produto da saponificação do copolímero etileno/vinil acetato, mas a propriedade de prevenção da permeação gasolina-álcool inevitavelmente diminui.

Por outro lado, foi proposto um tubo de transferência de combustível onde uma resina à base de flúor é disposta como uma camada interna e uma camada compreendendo uma resina poliamida aromática parcial é disposta fora da camada interna (veja Kokai nº 5-245988). Entretanto, a adipamida polimetaxileno (poliamida MXD6) descrita como a poliamida aromática parcial nos exemplos desta técnica é insuficiente na resistência adesiva à poliamida 11 e/ou poliamida 12 convencionalmente empregadas como material constituinte do tubo para tubulação para automóveis, e uma camada adesiva tal como poliolefina modificada precisa ser fornecida entre aquelas camadas. Quando uma poliolefina modificada é usada como camada adesiva, isto é desvantajoso pelo fato de que a resistência ao envelhecimento térmico é pobre e o tubo não pode ser usado em condições severas, e falha em salientar maximamente as propriedades características da resina poliamida aromática parcial ou da resina à base de flúor que constitui o tubo de transferência de combustível. Também o aumento no número de camadas pode causar problemas em vista do controle de custo do processo.

Além disso, foi proposto um tubo de transferência de combustível compreendendo uma camada mais interna formada de uma resina à base de flúor, uma camada intermediária formada de uma resina naftalato polialquilenos e uma camada externa formada de uma resina termoplástica ou um elastômero termoplástico, onde uma camada adesiva é disposta entre a camada mais interna e a camada intermediária (veja Kokai nº 7-96564). O tubo de transferência de combustível desta técnica é excelente na propriedade de prevenção da permeação gasolina-álcool. Nesse tubo de transferência de combustível, uma composição de resina aditiva compreendendo pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em resinas à base de flúor e borrachas à base de flúor, pelo menos um membro selecionado do grupo

14

- consistindo em resinas cristalinas à base de poliéster e elastômeros à base de poliéster, e é proposto um agente de compatibilização como resina adesiva interposta entre aquelas camadas. Entretanto, sua adesão de intercama-
- 5 dá origem a um problema que a adesão de intercama-
da é afetada pela morfologia da mistura usada como resina adesiva e isso
ou diminui dependendo das condições de extrusão, condições ambientais de
uso ou similares. Em particular, a durabilidade da resistência adesiva da in-
tercamada durante a imersão em um combustível doravante referida como
"resistência ao combustível da resistência adesiva da intercama-
da" é pobre.
- 10 Também em um tubo de transferência de combustível compreendendo uma
camada mais interna formada de uma resina à base de poliamida, uma ca-
mada intermediária formada de uma resina naftalato polialquilenos e uma
camada externa formada de uma resina termoplástica ou um elastômero
termoplástico, onde uma camada adesiva é disposta entre a camada mais
15 interna e a camada intermediária, é proposto de dispor, como uma resina
adesiva interposta entre aquelas camadas, uma mistura de resina adesiva
compreendendo pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo
em resinas à base de poliamida, pelo menos um membro selecionado de
resinas cristalinas à base de poliéster e elastômeros à base de poliéster, e
20 um agente de compatibilização. Entretanto, pela mesma razão dada acima,
há o problema de que a adesão intercama-
das é grandemente variada ou
diminuída dependendo das condições de extrusão, das condições ambien-
tais de uso ou similar. Além disso, no caso onde a camada mais interna é
uma resina à base de poliamida, a resistência à gasolina deteriorada, produ-
25 zida pela oxidação da gasolina, (resistência química) é algumas vezes po-
bre.

Um objetivo da presente invenção é resolver esses problemas e
fornecer um tubo multicamadas excelente em uma propriedade de preven-
ção da permeação álcool-gasolina, em adesão intercama-
das, em resistência
30 ao impacto à baixa temperatura, em resistência ao calor e em resistência
química.

Descrição da Invenção

Como resultado de investigações intensivas para resolver esses problemas, os presentes inventores descobriram que um tubo multicamadas compreendendo uma camada formada de poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada formada de uma poliamida semi-aromática tendo uma estrutura específica, e uma camada formada de um polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional que tenha reatividade com uma resina à base de poliamida assegura que tanto a adesão intercamadas quanto a propriedade de prevenção de permeação álcool-gasolina são satisfeitas e que várias propriedades, tais como resistência ao impacto à baixa temperatura, resistência ao calor e resistência química são excelentes.

Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um tubo multicamadas compreendendo pelo menos três ou mais camadas incluindo: uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida (poliamida semi-aromática) compreendendo uma unidade de ácido dicarboxílico contendo um ácido tereftálico e/ou uma unidade de ácido naftalenodicarboxílico em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido dicarboxílico, e uma unidade diamina contendo uma diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base e, todas as unidades diamina, e

uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com a resina à base de poliamida.

Em uma configuração preferida, a presente invenção refere-se a um tubo multicamadas compreendendo pelo menos quatro ou mais camadas incluindo:

uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12,

uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida (poliamida semi-aromática) compreendendo uma unidade de ácido di-carboxílico contendo uma unidade de ácido tereftálico e/ou de ácido naftalenodicarboxílico

em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido di-carboxílico, e uma unidade diamina contendo uma unidade diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base em todas as unidades diamina,

5 uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional que tenha reatividade com uma resina à base de poliamida, e

10 uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal satisfazendo $[A] > [B] + 5$, onde [A] é a concentração do grupo amino terminal ($\mu\text{eq/g-polímero}$) da poliamida e [B] é a concentração do grupo carboxila terminal ($\mu\text{eq/g-polímero}$) da poliamida.

O tubo multicamadas da presente invenção é garantido tanto quanto à adesão intercamadas quanto às propriedades de prevenção da permeação álcool-gasolina e satisfeito com várias propriedades tais como

15 resistência ao impacto à baixa temperatura, resistência ao calor e resistência química. Em particular, a permeação e evaporação do hidrocarboneto misturado com álcool através das paredes do tubo pode ser suprimido ao máximo, e regras ambientais rígidas podem ser respeitadas. Além disso, a redução na adesão intercamadas após a imersão no combustível, que é vista em um

20 tubo multicamadas compreendendo uma resina à base de poliamida e uma resina à base de poliéster ou à base de sulfeto de polifenileno tendo excelente propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina, não ocorre, e é obtida uma alta resistência ao combustível da resistência adesiva da intercamada.

25 Breve Descrição dos Desenhos

A figura, 1 é uma vista da seção transversal de um tubo multicamadas de um exemplo conforme a presente invenção.

A figura, 2 é uma vista da seção transversal de um tubo multicamadas de outro exemplo conforme a presente invenção.

30 A figura 3 é uma vista da seção transversal de um tubo multicamadas de ainda outro exemplo conforme a presente invenção.

17
A

Nessas figuras, 1 é uma camada mais externa, isto é, a camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/o poliamida 12; 2 é uma camada intermediária, isto é, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática; 3 é uma camada mais interna, isto é, uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor; 4 é uma camada interna, isto é, uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal; e 5 é uma camada condutora de eletricidade, isto é, uma camada compreendendo um polímero contendo flúor contendo um material de enchimento eletricamente condutor.

10 Melhor Modo de Realização da Invenção

A presente invenção é descrita em detalhes a seguir.

A poliamida 11 (A) para uso na presente invenção é tipicamente uma poliamida tendo um aglutinante amida ácido (-CONH-), representada pela fórmula $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-)_n$, e pode ser obtida polimerizando-se ácido 11-aminododecanóico ou undecanolactama. A poliamida 12 é tipicamente uma poliamida tendo um aglutinante amida ácido (-CONH-), representado pela fórmula $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-)_n$, e pode ser obtida polimerizando-se ácido 12-aminododecanóico ou dodecanolactama.

A poliamida 11 e/ou poliamida 12 (A) pode ser um copolímero compreendendo principalmente o monômero acima descrito (60% em peso ou mais). exemplos do componente de copolimerização incluem uma lactama, um ácido aminocarboxílico, e um sal de náilon compreendendo uma diamina e um ácido dicarboxílico.

Exemplos da lactama incluem ϵ -caprolactama, enantolactama, α -pirrolidona e α -piperidona. exemplos do ácido aminocarboxílico incluem ácido 6-aminocapróico, ácido 7-aminoheptanóico, e ácido 9-aminononanóico. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos da diamina que constitui o sal de náilon incluem uma diamina alifática tal como etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 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-

18/7

tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 1,19-nonadecanodiamina, 1,20-eicossanodiamina, 2/3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4/2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina e 5-metil-1,9-nonanodiamina; uma diamina alicíclica tal como 1,3/1,4-ciclohexanodiamina, 1,3/1,4-ciclohexanodimetilamina, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 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, norbornanodimetilamina e triciclododecanodimetilamina; e uma diamina aromática tal como p-xililenodiamina e m-xililenodiamina. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos de ácido dicarboxílico que constituem o sal de náilon incluem um ácido dicarboxílico alifático tal como ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico. Ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido tridecanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido pentadecanodicarboxílico, ácido hexadecanodicarboxílico, ácido octadecanodicarboxílico, e ácido eicossanodicarboxílico. Um ácido dicarboxílico alicíclico tal como ácido 1,3/1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido diciticlohexilmetano-4,4'-dicarboxílico e ácido norbornanodicarboxílico; e um ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico e ácido 1,4/2,6/2,7-naftalenodicarboxílico. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Também a poliamida 11 e/ou poliamida 12 (A) para uso na presente invenção pode ser um homopolímero, uma mistura com o copolímero acima descrito, ou uma mistura com outras resinas à base de poliamida ou outras resinas termoplásticas. Na mistura, o teor da poliamida 11 e/ou da poliamida 12 é preferivelmente 60% em peso ou mais, mais preferivelmente 80% em peso ou mais.

Exemplos da outra resina à base de poliamida incluem polica-proamida (poliamida 6), poliundecanoamida (poliamida 11) [excluindo a poliamida 11 sozinha], polidodecanoamida (poliamida 12) [excluindo a poliamida

19/2

12 sozinha], polietileno adipamida (poliamida 26), politetrametileno adipamida (poliamida 46), polihexametileno adipamida (poliamida 66), polihexametileno azelamida (poliamida 69), polihexametileno sebacamida (poliamida 610), polihexametileno undecamida (poliamida 611), polihexametileno dodecamida (poliamida 612), polihexametileno tereftalamida (poliamida 6T), polihexametileno isoftalamida (poliamida 6I), polinonametileno dodecamida (poliamida 912), polidecametileno dodecamida (poliamida 1012), polidodecametileno dodecamida (poliamida 1212), polimetaxilileno adipamida (poliamida MXD6), polibis(4-aminociclohexil)metano dodecamida (poliamida PACM12), polibis(3-metil-4-aminociclohexil)metano dodecamida (poliamidadimetil PACM12), polinonametileno isoftalamida (poliamida 9I), polinonametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 9T(H)), polidecametileno isoftalamida (poliamida 10I), polidecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 10T (H)), poliundecametileno isoftalamida (poliamida 11I), poliundecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 11T(H)), polidodecametileno isoftalamida (poliamida 12I), polidodecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 12T(H)), e um copolímero usando várias espécies de monômeros matérias primas dessas poliamidas. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos das outras resinas termoplásticas incluem uma resina à base de poliolefina tal como polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), copolímero etileno/propileno (EPR), copolímero etileno/buteno (EBR), copolímero etileno/vinil acetato (EVA), produto da saponificação do copolímero etileno/vinil acetato (EVOH), copolímero etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA), copolímero etileno/metil acrilato (EMA), copolímero etileno/metil metacrilato (EMMA), e etileno/etil acrilato (EEA); a resina à base de poliolefina descrita acima onde um grupo funcional tal como grupo carboxila ou seu sal, grupo anidrido ácido e grupo epóxi estão incorporados; uma resina à base de poliéster tal como tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), isoftalato de polietileno (PEI), copolímero PET/PEI, poliarilato (PAR),

naftalato de polietileno (PEN), naftalato de polibutileno (PBN), e poliéster de cristal líquido (LCP); uma resina à base de poliéter tal como poliacetal (POM) e óxido de polifenileno (PPO); uma resina à base de polissulfona tal como polissulfona (PSF) e poliéter sulfona (PES); uma resina à base de politioéter tal como sulfeto de polifenileno (PPS) e politioétersulfona (PTES); uma resina à base de policetona tal como poliéter éter cetona (PEEK) e polialil éter cetona (PAEK); uma resina à base de polinitrila tal como poliacrilonitrila (PAN), polimetacrilonitrila, copolímero acrilonitrila/estireno (AS), copolímero metacrilonitrila/estireno, copolímero acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS) e copolímero metacrilonitrila/estireno/butadieno (MBS); uma resina à base de polimetacrilato tal como polimetil metacrilato (PMMA) e polietil metacrilato (PEMA); uma resina à base de polivinila tal como polivinil álcool (PVA), cloreto de polivinilideno (PVDC), cloreto polivinila (PVC), copolímero cloreto de vinil/cloreto de vinilideno e copolímero cloreto de vinilideno/metil acrilato; uma resina à base de celulose tal como acetato de celulose e butirato de celulose; uma resina à base de poliimida, tal como poliimida termoplástica (PI), poliamidaimida (PAI) e polieterimida; e uma resina termoplástica à base de poliuretano. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Na poliamida 11 e/ou poliamida 12 (A) para uso na presente invenção, é preferivelmente adicionado um plastificador. exemplos do plastificador incluem alquilamidas de ácido benzenossulfônico, alquilamidas de ácido toluenossulfônico e ésteres alquil de ácido hidrobenzóico.

Exemplos de alquilamidas de ácido benzenossulfônico incluem propilamida de ácido benzenossulfônico, butilamida de ácido benzenossulfônico e 2-etilhexilamida de ácido benzenossulfônico.

Exemplos de alquilamidas de ácido toluenossulfônico incluem butilamida de ácido N-etil-o-toluenossulfônico, butilamida de ácido N-etil-p-toluenossulfônico, 2-etilhexilamida de ácido N-etil-o-toluenossulfônico e 2-etilhexilamida de ácido N-etil-p-toluenossulfônico.

Exemplos de ésteres alquila de ácido hidroxibenzóico incluem etilhexil o- ou p-hidroxibenzoato, hexildecil o- ou p-hidroxibenzoato, etildecil

AN
A

o- ou p-hidroxibenzoato, octil octil o- ou p-hidroxibenzoato, decildodecil o- ou p-hidroxibenzoato, metil o- ou p-hidroxibenzoato, butil o- ou p-hidroxibenzoato, hexil o- ou p-hidroxibenzoato, n-octil o- ou p-hidroxibenzoato, decil o- ou p-hidroxibenzoato e dodecil o- ou p-hidroxibenzoato. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Entre esses, os preferidos são butilamida de ácido benzenossulfônico e 2-etilhexilamida de ácido benzenossulfônico, alquilamidas de ácido benzenossulfônico tais como butilamida de ácido N-etil-p-toluenossulfônico e 2-etilhexilamida de ácido N-etil-p-toluenossulfônico, e ésteres alquila de ácido hidroxibenzóico tais como etilhexil p-hidroxibenzoato, hexildecil p-hidroxibenzoato e etildecil p-hidroxibenzoato, os mais preferidos são butilamida de ácido benzenossulfônico, etilhexil p-hidroxibenzoato e hexildecil p-hidroxibenzoato.

A quantidade de plastificador misturada é preferivelmente de 1 a 30 partes em peso, mais preferivelmente de 1 a 15 partes em peso, por 100 partes em peso do componente poliamida 11 e/ou poliamida 12 (A). Se a quantidade do plastificador misturado excede 30 partes em peso, a resistência ao impacto à baixa temperatura do tubo multicamadas pode diminuir.

Na poliamida 11 e/ou poliamida 12 (A) para uso na presente invenção, é preferivelmente adicionado um melhorador da resistência ao impacto. O melhorador da resistência ao impacto inclui um polímero do tipo borracha, e o seu módulo de flexão conforme medido de acordo com a ASTM- D-790 é preferivelmente 500 MPa ou menos. Se o módulo de flexão exceder esse valor, um efeito melhorador da resistência ao impacto suficientemente alto não pode ser obtido.

Exemplos de melhorador da resistência ao impacto incluem um copolímero à base de (etileno e/ou propileno)- α -olefina, um copolímero à base de (etileno e/ou propileno)-(α,β -ácido carboxílico não saturado e/ou à base de éster de ácido carboxílico não saturado), um polímero ionomérico e um composto vinil aromático conjugado com bloco copolímero à base de dieno. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

O copolímero à base de (etileno e/ou propileno)• α -olefina é um polímero obtido pela copolimerização de um etileno e/ou propileno com uma α -olefina tendo um número de carbonos de 3 ou mais. exemplos de α -olefinas tendo um número de carbonos de 3 ou mais incluem 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, 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 e 12-etil-1-tetradeceno. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Também um polieno de um dieno não conjugado tal como 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-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, 4,8-dimetil-1,4,8-decatrieno (DMDT), dicitlopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, 5-vinilnorborneno, 5-etilideno-2-norbornona, 5-metileno-2-norbornona, 5-isopropilideno-2-norbornona, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norbornona, 2,3-diisopropilideno-5-norbornona, 2-etilideno-3-isopropilideno-5-norbornona e 2-propenil-2,5-norbornadieno podem ser copolimerizados. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

O copolímero à base de (etileno e/ou propileno).(α,β -ácido carboxílico não saturado) e/ou éster de ácido carboxílico não saturado) é um polímero obtido pela copolimerização de um etileno e/ou propileno com um α,β -ácido carboxílico não saturado e/ou monômero éster de ácido carboxílico não saturado. exemplos de monômeros de α,β -ácido carboxílico não saturado incluem um ácido acrílico e um ácido metacrílico, e exemplos de monômero éster de ácido carboxílico não saturado incluem um metil éster, um etil éster, um propil éster, um butil éster, um pentil éster, um hexil éster, um heptil éster, um octil éster, um nonil éster e um decil éster daqueles ácidos carboxílicos não saturados. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

O polímero ionomérico é um copolímero de uma olefina e um α,β -ácido carboxílico não saturado, onde pelo menos uma parte do grupo carboxila é ionizada pela neutralização de um íon metálico. A olefina é preferivelmente um etileno. O α,β -ácido carboxílico não saturado é preferivelmente um ácido acrílico ou um ácido metacrílico mas não é limitado a esses e um monômero éster de ácido carboxílico não saturado pode ser copolimerizado. exemplos do íon metálico incluem um metal alcalino e um metal alcalino terroso, tais como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr e Ba e metais tais como Al, Sn, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Cd. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

O composto vinila aromático conjugado com bloco copolímero à base de dieno é um bloco copolímero consistindo em um bloco polímero composto à base de vinila aromática e um bloco polímero composto à base de um conjugado dieno. É usado um bloco copolímero tendo pelo menos um bloco polímero composto à base de vinila aromática e pelo menos um bloco polímero à base de um conjugado dieno. Nesse bloco copolímero, um aglutinante não saturado no bloco polímero composto à base de um conjugado dieno pode ser hidrogenado.

O bloco polímero composto à base de vinila aromática é um bloco polímero compreendendo principalmente uma unidade estrutural derivada de um composto vinila aromático. exemplos do composto vinila aromático incluem estireno, α -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,6-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-benzilestireno e 4-(fenilbutil)estireno. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas. Dependendo do caso, o bloco polímero à base de composto vinil aromático pode ser uma quantidade leve de uma unidade estrutural compreendendo outros monômeros não saturados.

O bloco polímero à base de conjugado dieno é um bloco polímero formado de uma espécie ou duas ou mais espécies de compostos à base de conjugados dieno tais como 1,3-butadieno, cloropreno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno e 1,3-

hexadieno. No composto vinila aromático hidrogenado/bloco copolímero de conjugado dieno, a porção de aglutinante não saturado no bloco polímero à base de conjugado dieno é parcialmente ou inteiramente hidrogenado para formar um aglutinante saturado.

- 5 A estrutura molecular do composto vinila aromático/bloco copolímero composto de conjugado dieno ou um seu produto hidrogenado pode ser linear, ramificado ou radial ou pode ser uma de suas combinações arbitrárias. Entre essas, uma espécie ou duas ou mais espécies de um dibloco copolímero onde um bloco polímero à base de composto vinila aromático e
- 10 um bloco polímero à base de composto de conjugado dieno são aglutinados linearmente, um tribloco copolímero onde três blocos polímeros são linearmente aglutinados na ordem de bloco polímero à base de composto vinila aromático – bloco polímero à base de composto conjugado dieno – bloco polímero à base de composto vinil aromático, e um seu produto hidrogenado
- 15 são preferivelmente usados como o bloco copolímero composto vinila aromático/composto conjugado dieno e/ou um de seus produtos hidrogenados. Seus exemplos incluem um bloco copolímero estireno/isopreno não hidrogenado ou hidrogenado, um bloco copolímero estireno/isopreno/estireno não hidrogenado ou hidrogenado, um bloco copolímero estireno/butadieno/estireno não hidrogenado ou hidrogenado, e um bloco copolí-
- 20 mero estireno/(isopreno/butadieno)/estireno não hidrogenado ou hidrogenado.

- Esses copolímeros à base de(etileno e/ou propileno). α -olefina, copolímero à base de (etileno e/ou propileno).(α,β -ácido carboxílico não saturado e/ou éster de ácido carboxílico não saturado), e bloco copolímero à
- 25 base de composto vinil aromático/composto conjugado dieno, que são usados como melhoradores de resistência ao impacto, são preferivelmente polímeros modificados com um ácido carboxílico e/ou um de seus derivados. Pela modificação com tal componente, um grupo funcional tendo afinidade
- 30 com a resina à base de poliamida é incorporado à molécula do polímero.

Exemplos de grupos funcionais que têm afinidade com a resina à base de poliamida incluem um grupo ácido carboxílico, um grupo anidrido

carboxílico, um grupo éster de ácido carboxílico, um grupo de sal metálico de ácido carboxílico, um grupo imida de ácido carboxílico, um grupo amida de ácido carboxílico e um grupo epóxi. exemplos do composto contendo tais grupos funcionais incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido mesacônico, ácido citracônico, ácido glutacônico, cis-4-ciclohexeno-1,2-ácido dicarboxílico, endo-biciclo[2,2,1]-5-hepteno-2,3-ácido dicarboxílico, um sal metálico de tal ácido carboxílico, monometil maleato, monometil itaconato, metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, hidroxietil acrilato, metil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, hidroxietil metacrilato, aminoetil metacrilato, dimetil maleato, dimetil itaconato, anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido citracônico, endo-biciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-anidrido dicarboxílico, maleimida, N-etilmaleimida, N-butilmaleimida, N-fenilmaleimida, acrilamida, metacrilamida, glicidil acrilato, glicidil metacrilato, glicidil etacrilato, glicidil itaconato e glicidil citraconato. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

A quantidade de melhorador da resistência ao impacto misturada é preferivelmente de 1 a 35 partes em peso, mais preferivelmente de 5 a 25 partes em peso, por 100 partes em peso do componente (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12. Se a quantidade de melhorador de resistência ao impacto misturada exceder 35 partes em peso, as propriedades mecânicas inerentes no tubo multicamadas podem ser prejudicadas.

No polímero (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 para uso na presente invenção, podem ser também adicionados um antioxidante, um estabilizador de calor, um absorvente ultravioleta, um estabilizador de luz, um lubrificante, um material de preenchimento inorgânico, um agente antiestática, um retardador de chama, um acelerador de cristalização e similares, se desejado.

O equipamento de produção para a produção de (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 inclui um equipamento conhecido de produção de poliamida tal como reator do sistema de bateladas, equipamento de reação de batelada única ou de múltiplas bateladas, equipamento de reação tubular

contínua e equipamento de extrusão de reação de amassamento (por exemplo, uma máquina de extrusão de amassamento de parafuso único, uma máquina de extrusão de amassamento de parafuso duplo). Quanto ao método de polimerização, a polimerização pode ser executada usando-se um método conhecido tal como polimerização do fundido, polimerização de solução ou polimerização de fase sólida e repetindo-se a operação sob pressão atmosférica, pressão reduzida ou pressão aplicada. Esses métodos de polimerização podem ser usados individualmente ou em uma combinação adequada.

10 A viscosidade relativa da (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, conforme medido de acordo com a JIS K-6920, é preferivelmente de 1,5 a 4,0, mais preferivelmente de 2,0 a 3,5. Se a viscosidade relativa for menor que esse valor, o tubo multicamadas obtido pode ter propriedades mecânicas insuficientes, enquanto que se excede o valor acima, a pressão ou torque de extrusão torna-se excessivamente alto e isto algumas vezes torna difícil a produção de um tubo multicamadas.

20 O (B) poliamida semi-aromática para uso na presente invenção compreende uma unidade de ácido dicarboxílico contendo um ácido tereftálico e/ou uma unidade de ácido naftalenodicarboxílico em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido dicarboxílico, e uma unidade diamina contendo uma unidade de diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base em todas as unidades de diamina (doravante essa poliamida é algumas vezes referida como uma "poliamida semi-aromática (B)").

25 O teor da unidade do ácido tereftálico e ou ácido naftalenodicarboxílico na (B) poliamida semi-aromática é de 50% em mol ou mais, preferivelmente 60 % em mol ou mais, mais preferivelmente 75% em mol ou mais, ainda mais preferivelmente 90 % em mol ou mais, com base em todas as unidades de ácido de carboxílico. Se o teor da unidade do ácido tereftálico e/ou ácido naftalenodicarboxílico for menor que 50 % em mol, o tubo multicamadas obtido tende a diminuir em várias propriedades físicas tais como resistência ao calor, resistência química e na propriedade de prevenção à

30

permeação álcool-gasolina. exemplos da unidade de ácido naftalenodicarboxílico incluem unidades derivadas de um 2,6-ácido naftalenodicarboxílico, 2,7-ácido naftalenodicarboxílico e 1,4-ácido naftalenocarboxílico. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas. Entre essas unidades de ácido naftalenodicarboxílico, uma unidade derivada de um 2,6-ácido naftalenodicarboxílico é preferida.

A unidade de ácido dicarboxílico na (B) poliamida semi-aromática pode conter uma unidade derivada de outros ácidos dicarboxílicos exceto para uma unidade de ácido tereftálico e/ou de ácido naftalenodicarboxílico dentro de uma faixa que não prejudique várias excelentes propriedades do tubo multicamadas da presente invenção. exemplos de outra unidade de ácido dicarboxílico incluem unidades derivadas de um ácido dicarboxílico alifático tal como ácido malônico, ácido dimetilmalônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido trimetiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido subérico, ácido azeláico e ácido sebáico; um ácido alicíclico dicarboxílico tal como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, e ácido 1,3/1,4-ciclohexanodicarboxílico; e um ácido dicarboxílico aromático tal como ácido isoftálico, ácido 1,3-1,4-fenilenodioxidiacético, ácido 4,4-oxidibenzóico, ácido difenilmetano-4,4-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4-dicarboxílico e ácido 4,4-difenildicarboxílico. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas. Entre essas unidades, uma unidade derivada de um ácido aromático dicarboxílico é preferida. O teor da outra unidade de ácido dicarboxílico é 50 % em mol ou menos, preferivelmente 40 % em mol ou menos, mais preferivelmente 25 % em mol ou menos, ainda mais preferivelmente 10 % em mol ou menos. Adicionalmente, uma unidade derivada de um ácido carboxílico polivalente tal como um ácido trimelítico, ácido trimésico e ácido piromelítico podem também estar contidos dentro de uma faixa de permissão do processo de fusão.

O teor da unidade de diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 na (B) poliamida semi-aromática é de 60 % em mol ou mais, preferivelmente 75 % em mol ou mais, mais preferivelmente 90 % em mol ou

mais, com base em todas as unidades de amina. Se o teor da unidade de diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 for menor que 60 % em mol, o tubo multicamadas tende a diminuir em resistência ao calor, baixa absorção de água e resistência ao impacto. Também, no tubo multi-
5 camadas, a adesão intercamadas para a camada (a) contendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 tende a se deteriorar.

Exemplos da unidade de diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 incluem unidades derivadas de 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina e 1,13-
10 tridecanodiamina. À medida que o número de carbono acima descrito é satisfeito, pode ser contida não apenas uma unidade de diamina alifática linear mas também uma unidade derivada de uma diamina alifática ramificada tal como 2-metil-1,8-octanodiamina, e 5-metil-1,9-nonanodiamina. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Entre essas unidades diamina alifáticas tendo um número de carbonos de 9 a 13, uma unidade derivada de 1,9-nonanodiamina e/ou 2-metil-1,8-octanodiamina é preferida em vista da rentabilidade e da propriedade de evitar a permeação álcool-gasolina, e uma unidade derivada de 1,12-dodecanodiamina é preferida em vista da adesão intercamadas para a
20 camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 e resistência ao impacto à baixa temperatura. Além disso, em vista do equilíbrio de capacidade de processamento, resistência ao impacto, e capacidade de moldagem, a razão molar entre a unidade 1,9-nonaodiamina e 2-metil-1,8-octanodiamina é preferivelmente de 30:70 a 98:2, mais preferivelmente de
25 40:60 a 95:5.

A unidade diamina em (B) poliamida semi-aromática pode conter uma unidade derivada de outras diaminas exceto para uma diamina alifática tendo um número de carbono de 9 a 13 dentro de uma faixa que ao prejudique várias propriedades excelentes do tubo multicamadas da presente invenção. exemplos de outra unidade diamina incluem unidades derivadas de
30 uma diamina alifática tal como etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,4-butadienodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptano-

diamina, 1,8-octanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 1,19-nonanodecanodiamina, 1,20-eicosanodiamina e 2/3-metil-1,5-pentanodiamina; uma diamina alicíclica tal como 1,3/1,4-ciclohexanodiamina, 1,3/1,4-ciclohexanodimetilamina, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 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, norbornanodimetilamina e triciclododecanodimetilamina; e uma diamina aromática tal como p-fenilenodiamina, m-fenilenodiamina, p-xililenodiamina, m-xililenodiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona e 4,4'-diaminodifenil éter. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas. O teor da outra unidade diamina é 40 % em mol ou menos, preferivelmente 25 % em mol ou menos, ainda mais preferivelmente 10 % em mol ou menos.

A viscosidade relativa da (B) poliamida semi-aromática conforme medido de acordo com a JIS K-6920 é preferivelmente de 1,5 a 4,0, mais preferivelmente de 1,8 a 3,5, ainda mais preferivelmente de 2,0 a 3,0. Se a viscosidade relativa for menor que esse valor, o tubo multicamadas obtido pode ter propriedades mecânicas insuficientes, enquanto que se ela exceder o valor acima, a pressão ou torque de extrusão torna-se excessivamente alta e isto algumas vezes torna difícil a produção de um tubo multicamadas.

O equipamento de produção para (B) poliamida semi-aromática inclui um equipamento conhecido de produção de poliamida tal como reator com sistema de bateladas, equipamento de reação contínua de uma batelada ou de múltiplas bateladas, equipamento de reação tubular contínua e máquina de extrusão de reação de amassamento (por exemplo, uma máquina de extrusão de amassamento de parafuso único, uma máquina de extrusão de amassamento de parafuso duplo). Quanto ao método de polimerização, a polimerização pode ser executada usando-se um método conhecido tal como ímã de polimerização de fundido, polimerização de solução ou polimerização de fase sólida e repetindo-se a operação sob pressão atmosférica.



ca, pressão reduzida ou pressão aplicada. Esses métodos de polimerização podem ser usados individualmente ou em uma combinação adequada.

A (B) poliamida semi-aromática pode ser um homopolímero, uma mistura de homopolímeros, uma mistura com o copolímero acima descrito, ou uma mistura com outras resinas à base de poliamida ou outras resinas termoplásticas. Na mistura, o teor da (B) poliamida semi-aromática é preferivelmente 80% em peso ou mais, mais preferivelmente 90% ou mais, exemplos de outras resinas à base de poliamida e de outras resinas termoplásticas são as mesmas que àquelas resinas descritas acima para a (A) poliamida 11 e/ou a poliamida 12. Além disso, uma mistura com a (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 para uso na presente invenção pode também ser usada.

Na (B) poliamida semi-aromática, um antioxidante um estabilizador de calor, um absorvente ultravioleta, um estabilizador de luz, um lubrificante, um agente de enchimento inorgânico, um agente antiestático, um retardador de chama, um acelerador de cristalização, um plastificador, um corante, um agente lubrificante, um melhorador de resistência ao impacto e similares podem ser também adicionados, se desejado.

O (C) polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida, para uso na presente invenção, indica um polímero contendo flúor onde um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida está presente na estrutura molecular (doravante algumas vezes referida como "(C) polímero contendo flúor").

O (C) polímero contendo flúor é um polímero (homopolímero ou copolímero) tendo uma unidade de repetição derivada de pelo menos um monômero contendo flúor. Esse polímero contendo flúor não é particularmente limitado uma vez que não pode ser processado por fusão por calor. Seus exemplos incluem fluoreto de polivinilideno (PVDF), fluoreto de polivinila (PVF), politetrafluoroetileno (PTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), um copolímero éter tetrafluoroetileno/perfluoroalquila (PFA), um copolímero tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno (FEP), um copolímero etileno/tetrafluoroetileno (ETFE), um copolímero etileno/tetrafluoroetileno/hexa-

fluoropropileno, um copolímero fluoreto de vinilideno/tetrafluoroetileno, um copolímero fluoreto de vinilideno/hexafluoropropileno, um copolímero fluoreto de vinilideno/pentafluoropropileno, um copolímero tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoreto de vinilideno (THV), um copolímero fluoreto de vinilideno/pentafluoropropileno/tetrafluoroetileno, um copolímero fluoreto de vinilideno/perfluoroalquila vinil éter/tetrafluoroetileno, um copolímero etileno/clorotrifluoroetileno (ECTFE) e um fluoreto de vinilideno/clorotrifluoroetileno. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

10 Entre esses (C) polímeros contendo flúor, os preferidos são um polímero contendo flúor tendo uma unidade tetrafluoroetileno como componente essencial em vista da resistência ao calor e resistência química, e um polímero contendo flúor tendo uma unidade de fluoreto de vinilideno como componente essencial em vista do processamento, e mais preferidos são um

15 copolímero etileno/tetrafluoroetileno (ETFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e um copolímero fluoreto de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/vinilideno (THV).

O copolímero etileno/tetrafluoroetileno (doravante algumas vezes referido como "ETFE") compreende uma unidade de polimerização à base de etileno (doravante algumas vezes referida como "E") e uma unidade polimerizada à base de tetrafluoroetileno (doravante algumas vezes referida como "TFE"), e a sua razão de polimerização (por razão molar) é preferivelmente de 80/20 a 20/80, mais preferivelmente de 70/30 a 30/70, ainda mais preferivelmente de 60/40 a 40/60.

25 Se a razão molar de (unidade polimerizada à base de E)/(unidade polimerizada à base de TFE) for excessivamente grande, a resistência ao calor, a resistência ao tempo, a resistência química, a propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina e similares do ETFE pode diminuir, enquanto que se a razão molar for muito pequena, a resistência

30 mecânica, a processabilidade do fundido e similares podem diminuir. Dentro da faixa acima descrita, o ETFE pode ser excelente na resistência ao calor, resistência ao tempo, resistência química, propriedade de prevenção da

permeação álcool-gasolina, resistência mecânica, processabilidade do fundido e similares.

No (C) polímero contendo flúor, em adição às unidades polimerizadas à base de E e à base de TFE, um ou mais outros monômeros podem estar contidos dentro de uma faixa que não prejudique as propriedades essenciais do polímero.

Exemplos dos outros monômeros incluem α -olefinas tais como propileno e buteno; um composto representado por $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (onde X e Y são cada um independentemente um átomo de hidrogênio ou de flúor, e n é um número inteiro de 2 a 8); uma fluoroolefina tendo um átomo de hidrogênio no grupo não saturado, tal como fluoreto de vinilideno (VDF), fluoreto de vinila (VF), trifluoroetileno e hexafluoroisobutileno (HFIB); uma fluoroolefina não tendo átomos de hidrogênio no grupo não saturado, tal como hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perflúor (metil vinil éter) (PMVE), perflúor (etil vinil éter) (PEVE), perflúor (propil vinil éter) (PMVE), perflúor (butil vinil éter) (PBVE) e outros perflúor (alquila vinil éteres) (PAVE) (excluindo-se o TFE); um vinil éter tal como metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE), butil vinil éter (BVE), isobutil vinil éter (IBVE) e ciclohexil vinil éter (CHVE); cloreto de vinila, cloreto de vinilideno; vinil ésteres tais como acetato de vinila, cloroacetato de vinila, lactato de vinila, butirato de vinila, pivalato de vinila, benzoato de vinila e crotonato de vinila; e um éster ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de alquila, (fluoroalquila)acrilato e (fluoroalquila)metacrilato. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

No (C) polímero contendo flúor, um composto representado pela fórmula $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (doravante referido como "FAE") é preferivelmente usado. O teor da unidade polimerizada à base de FAE é preferivelmente de 0,01 a 20 % em mol, mais preferivelmente de 0,1 a 15 % em mol, ainda mais preferivelmente de 1 a 10 % em mol, com base em todas as unidades polimerizadas. Se os teores de FAE forem menores que esse valor, podem ocorrer uma redução na resistência à fratura ou a geração de um fenômeno

33
A

de fratura sob estresse, enquanto que se exceder o valor acima, a resistência mecânica pode diminuir.

O FAE é, conforme descrito acima, um composto representado pela fórmula: $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (onde X e Y são, cada um independentemente, um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor, e n é um número inteiro de 2 a 8). Se n na fórmula for menor que 2, o polímero contendo flúor não pode ser suficientemente modificado (por exemplo, evitado que haja geração de fraturas no processamento do copolímero ou no produto processado), enquanto que se n na fórmula exceder 8, isto pode ser desvantajoso em vista da reatividade de polimerização.

Exemplos de FAE incluem $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_7\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_7\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_7\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_7\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_8\text{H}$. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Entre esses, compostos representados por $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ são preferidos. Nesse caso, n na fórmula é preferivelmente n=2 a 4, porque tanto a propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina quanto a resistência à fratura do (C) polímero contendo flúor são satisfeitas.

O copolímero fluoreto de vinilideno é um copolímero compreendendo fluoreto de vinilideno e pelo menos um monômero contendo flúor copolimerizável com ele. exemplos de monômeros contendo flúor copolimerizáveis com fluoreto de vinilideno incluem tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoroisobutileno, hexafluoroacetona, pentafluoropropileno, trifluoroetileno, fluoreto de vinila, um flúor(alquila vinil éter) e clorotrifluoroetileno. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas. No copolímero fluoreto de vinilideno, o teor da unidade polimerizada à base de fluoreto de vinilideno é preferivelmente pelo menos 30 % em mol ou mais com base em todas as unidades polimerizadas. exemplos preferidos de copolímeros fluoreto de vinilideno

34

incluem um copolímero fluoreto de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/vinilideno (THV).

O (C) polímero contendo flúor para uso na presente invenção pode ser obtido (co)polimerizando-se monômeros que constituem o polímero por um método de polimerização convencional. Entre esses métodos, um método usando polimerização radical é usado predominantemente. Mais especificamente, o meio para iniciar a polimerização não é limitado desde que a polimerização prossiga radicalmente, mas a polimerização é iniciada, por exemplo, com o uso de um iniciador de polimerização radical orgânico ou inorgânico ou sob calor, luz ou radiação de ionização.

O método de produção do (C) polímero contendo flúor não é particularmente limitado, e é usado um método de polarização usando um iniciador de polimerização radical comumente empregado. Quanto ao método de polimerização, podem ser empregados um método conhecido tal como polimerização em massa, polimerização em solução usando-se um solvente orgânico (por exemplo, fluorohidrocarboneto, clorohidrocarboneto, fluoroclorohidrocarboneto, álcool, hidrocarboneto), polimerização por suspensão usando-se um meio aquoso e, se necessário, um solvente orgânico adequado, e polimerização por emulsão usando-se um meio aquoso e um emulsificador.

A polimerização pode também ser um sistema de bateladas ou um sistema de operação contínua usando-se um equipamento de polimerização do tipo agitação de uma batelada ou de múltiplas bateladas ou um equipamento de polimerização tubular.

Quanto ao iniciador de polimerização radical, a sua temperatura de decomposição para obter-se uma meia vida de 10 horas é preferivelmente de 0 100°C, mais preferivelmente de 20 90°C. exemplos específicos de tal iniciador de polimerização radical incluem um composto azo tal como 2,2'-azobisisobutironitrila, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrila), 2,2'-azobis(2-metilvaleronitrila), 2,2'-azobis(2-ciclopropilpropionitrila), 2,2'-azobisisobutirato de dimetila, 2,2'-azobis[2-(hidroximetil)propionitrila], 4,4'-azobis(4-ácido cianopentenóico); um hidroperóxido tal como peróxido de hidrogênio, terc-butil

31

hidroperóxido e cumeno hidroperóxido; um dialquil peróxido tal como di-terc-butil peróxido e dicumil peróxido; um diacil peróxido do tipo não fluoreto tal como acetil peróxido, isobutiril peróxido, octanoil peróxido, benzoil peróxido e lauroil peróxido; um peróxido de cetona tal como peróxido metil etil cetona e peróxido ciclohexanona; um dicarbonato de peróxi tal como peroxidicarbonato de diisopropila; um peroxiéster tal como peroxipivalato de terc-butila, peroxiisobutirato de terc-butila e peroxiacetato de terc-butila; um hidroperóxido tal como terc-butil hidroperóxido; um peróxido diacil contendo flúor tal como o composto representado por $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ (onde Z é um átomo de hidrogênio, um átomo de flúor ou um átomo de cloro, e p é um número inteiro de 1 a 10); e um peróxido inorgânico tal como persulfato de potássio, persulfato de sódio e persulfato de amônio. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Também, na produção de (C) polímero contendo flúor, é preferivelmente usado um agente de transferência de cadeia normal de forma a ajustar o peso molecular. exemplos do agente de transferência de cadeia incluem um álcool tal como metanol e etanol; um clorofluorohidrocarboneto tal como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano e 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano; um hidrocarboneto tal como pentano, hexano e ciclohexano; e um clorohidrocarboneto tal como tetracloreto de carbono, clorofórmio, cloreto de metileno e cloreto de metila. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

As condições de polimerização não são particularmente limitadas, mas a temperatura de polimerização é preferivelmente de 0 a 100°C, mais preferivelmente de 20 a 90°C. A pressão de polimerização é selecionada adequadamente conforme o tipo e quantidade do solvente usado e de outras condições de polimerização tais como pressão de vapor e temperatura de polimerização, mas ela é preferivelmente de 0,1 a 10 MPa, mais preferivelmente de 0,5 a 3 Mpa. O tempo de polimerização é preferivelmente de 1 a 30 horas.

O (C) polímero contendo flúor não é particularmente limitado em seu peso molecular mas é preferivelmente um polímero que é um sólido à temperatura ambiente e é usável por si próprio como uma resina termoplástica, elastômero ou similar. O peso molecular é controlado pela concentração do monômero, pela concentração do iniciador de polimerização, pela concentração do agente de transferência de cadeia, e pela temperatura.

No caso de co-extrusão do (C) polímero contendo flúor com uma resina à base de poliamida tal como (A) e (B) acima, uma capacidade de fluxo de fundido suficientemente alta é preferivelmente assegurada dentro da faixa de uma temperatura de amassamento ou temperatura de processamento que não provoque uma deterioração extrema do material da outra parte. A taxa de fluxo do fundido do (C) polímero contendo flúor sob uma carga de 5 kg a uma temperatura 50°C maior que o ponto de fusão é preferivelmente de 0,5 a 200 g/10 min, mais preferivelmente de 1 a 100 g/10 min.

Também o ponto de fusão e o ponto de transição do vidro do (C) polímero contendo flúor pode ser controlado selecionando-se, por exemplo, o tipo de monômero contendo flúor ou outros monômeros ou a razão de composição.

O ponto de fusão do (C) polímero contendo flúor é adequadamente selecionado de acordo com o propósito, uso ou método de aplicação mas no caso de co-extrusão com uma resina à base de poliamida tal como (A) e (B) acima, o ponto de fusão está preferivelmente próximo à temperatura de processamento da resina à base de poliamida. Conseqüentemente, é preferido otimizar-se o ponto de fusão do (C) polímero contendo flúor ajustando-se adequadamente a razão do monômero contendo flúor, dos outros monômeros e do monômero contendo um grupo funcional que está descrito abaixo.

O (C) polímero contendo flúor para uso na presente invenção contém um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida, na estrutura molecular. O grupo funcional pode estar contido em qualquer terminal molecular, cadeia lateral e na cadeia principal do (C) polímero contendo flúor. Além disso, no (C) polímero contendo flúor, um grupo

3X
A

funcional pode ser usado sozinho, ou dois ou mais tipos de grupos funcionais podem ser usados em combinação. O tipo e teor do grupo funcional são determinados adequadamente conforme o tipo, forma ou uso final do material, laminado da outra parte no (C) polímero contendo flúor, a adesão de intercarnada necessária, o método de ligação, o método de introdução do grupo funcional e similares.

O grupo funcional que tenha reatividade com uma resina à base de poliamida inclui pelo menos um membro selecionado de um grupo carboxila, e um grupo anidrido ácido ou um carboxilato, um grupo alcóxicarbonila, um grupo hidroxila, um grupo sulfo ou um sulfonato, um grupo epóxi, um grupo ciano, um grupo carbonato e um grupo haleto de ácido carboxílico. Em particular, pelo menos um membro selecionado de um grupo carboxila, um grupo anidrido ácido, um grupo hidroxila, um grupo epóxi, um grupo carbonato e um grupo haleto de ácido carboxílico são preferidos.

Exemplos do método para introduzir os grupos funcionais acima descritos tendo reatividade no (C) polímero contendo flúor incluem (i) um método de copolimerização de um monômero copolimerizável tendo o grupo funcional na produção de (C) polímero contendo flúor, (ii) um método de introdução do grupo funcional no terminal molecular do (C) polímero contendo flúor na polimerização por um iniciador e de polimerização, um agente de transferência de cadeia ou similar, e (iii) um método de enxertar-se um composto (composto enxerto) contendo o grupo funcional que tenha reatividade e um grupo funcional capaz de enxertar-se, ao (C) polímero contendo flúor. Esses métodos de introdução podem ser usados individualmente ou em uma combinação adequada. Considerando-se a durabilidade da resistência da intercarnada adesiva do tubo multicarnadas durante a imersão no combustível, o (C) polímero contendo flúor é produzido preferivelmente por (i) ou (ii). Quanto ao método (iii), os métodos de produção descritos na Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) nº 7-18035, 7-25952, 7-25954, 7-173230, 7-173446, e 7-173447 e na Japanese Unexamined Patent Publication (Kohyo) nº 10-503236 podem ser referidos. O método (i) de copolimerização de um monômero copolimerizável tendo o grupo funcional na produção

do polímero contendo flúor, e o método (ii) de introdução do grupo funcional no terminal molecular do polímero contendo flúor por um iniciador de polimerização, um agente de transferência de cadeia ou similar estão descritos abaixo.

5 No método (i) de copolimerização de um monômero copolimerizável tendo o grupo funcional (doravante algumas vezes referido simplesmente como "monômero contendo o grupo funcional") na produção do (C) polímero contendo flúor, um monômero contendo pelo menos um grupo funcional selecionado de um grupo carboxila, um grupo anidrido ácido ou um
10 carboxilato, um grupo alcóxicarbonila, um grupo hidroxila, um grupo sulfo ou um sulfonato, um grupo epóxi e um grupo ciano é usado como monômero polimerizador. exemplos do monômero contendo um grupo funcional incluem um monômero não-flúor contendo grupo funcional e um monômero contendo flúor contendo grupo funcional.

15 Exemplos do monômero não-flúor contendo grupo funcional incluem um ácido carboxílico não saturado e um de seus derivados (por exemplo, éster), tais como ácido acrílico, ácido acrílico halogenado (excluindo o flúor), ácido metacrílico, ácido metacrílico halogenado (excluindo o flúor), ácido maléico, ácido maléico halogenado (excluindo o flúor), ácido fumárico,
20 ácido fumárico halogenado, (excluindo o flúor), ácido itacônico, ácido citracônico ácido crotônico e ácido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; um monômero contendo grupo carboxila tal como anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido succínico, anidrido citracônico e anidrido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico; um monômero contendo um
25 grupo epóxi tal como acrilato de glicidil, metacrilato de glicidila, e glicidil éter; e um monômero contendo grupo hidroxila tal como acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietil, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxipropil e hidroxialquila vinil éter. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

30 Exemplos específicos do monômero contendo flúor contendo um grupo funcional incluem: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$

32

- $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCCF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2$
 COONH_4 , $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}$
 OONH_4 , $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$, $\text{CF}_2=\text{CFC}$
 F_2COONH_4 , $(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2\text{Zn}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 5 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2=\text{CFC}$
 $\text{F}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}$
 $(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{O}$
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}$
 F_2COONH_4 , $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}(\text{CF}_3)$
 10 COONH_4 , $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$, $(\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}(\text{CF}_3)\text{CO}$
 $\text{O})_2\text{Zn}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCFCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{C}$
 $\text{F}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CF}$
 $(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$
 15 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COONH}_4$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$,
 $(\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Zn}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}$
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$, $(\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}$
 $\text{O})_2\text{Zn}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$
 20 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4$
 $\text{CH}_2\text{COONH}_4$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$, $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Zn}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_2=\text{CH}$
 $(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem
 25 ser usadas.

O teor do monômero contendo grupo funcional no (C) polímero
 contendo flúor é preferivelmente de 0,05 a 20 % em mol, mais preferivelmen-
 te de 0,05 a 10 % em mol, ainda mais preferivelmente de 0,1 a 5 % em mol,
 com base em todas as unidades polimerizadas.

- 30 Se o teor do monômero contendo grupo funcional for menor que
 0,05 % em mol, uma adesão de intercamada suficientemente alta dificilmen-
 te pode ser obtida e dependendo das condições ambientais de uso, a redu-

NO

ção na adesão de intercamada, particularmente, a deterioração da resistência do combustível da resistência adesiva da intercamada, pode ocorrer, enquanto que se o teor exceder 20 % em mol, isto pode provocar a redução na resistência ao calor ou provocar a separação, descoloração, espumação, precipitação ou similar devido à falha de adesão, descoloração ou espumação durante o processamento a alta temperatura ou decomposição no uso a uma alta temperatura. À medida que o teor acima é satisfeito, o polímero pode ser uma mistura de um polímero contendo flúor tendo nela introduzida um grupo funcional e um polímero contendo flúor não tendo introduzido nele um grupo funcional.

No método (ii) de introdução do grupo funcional no terminal molecular do polímero contendo flúor por um iniciador de polimerização ou similar, o (C) polímero contendo flúor tendo um grupo funcional no terminal molecular é um polímero tendo um grupo funcional em um terminal ou em ambos os terminais da cadeia molecular do polímero, e o grupo funcional introduzido no terminal é preferivelmente um grupo carbonato ou um grupo haleto ácido carboxílico.

O grupo carbonato introduzido como grupo terminal do (C) polímero contendo flúor é geralmente um grupo tendo um aglutinante de $-OC(=O)O-$, e seus exemplos específicos incluem aqueles que têm uma estrutura de um grupo $-OC(=O)O-R$ [onde R é um átomo de hidrogênio, um grupo orgânico (por exemplo, um grupo alquila C1-C20 e um grupo alquila C2-C20 tendo um grupo éter) ou um Grupo do elemento I, II ou VII], tal como $OC(=O)OCH_3$, $-OC(=O)OC_3H_7$, $-OC(=O)OC_8H_{17}$ e $-OC(=O)OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$. exemplos específicos do grupo haleto de ácido carboxílico incluem aqueles que têm uma estrutura de $-COY$ [Y é um elemento halogênio], tal como $-COF$ e $-COCl$. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Para introduzir um grupo carbonato em um terminal molecular do polímero, vários métodos usando um iniciador de polimerização ou um agente de transferência de cadeia pode ser empregado, mas um método usando um peróxido, particularmente, um peroxidicarbonato, à medida que o inicia-

dor de polimerização é preferido em vista da lucratividade e qualidade tal como resistência ao calor e resistência química. Também, quando o peroxidicarbonato é usado, a temperatura de polimerização pode ser reduzida e isto é preferido porque a reação de iniciação não envolve uma reação lateral.

5 Para introduzir um grupo haleto de ácido carboxílico no terminal molecular do polímero, vários métodos podem ser empregados, mas isto pode ser alcançado, por exemplo, aquecendo-se e portanto decompondo-se termicamente o grupo carbonato do polímero contendo flúor acima descrito tendo um grupo carbonato no terminal (descarboxilação).

10 Exemplos de peroxidicarbonato incluem peroxidicarbonato do diisopropila, peroxidicarbonato de di-n-isopropila, dicarbonato de terc-butil peroxiisopropila, dicarbonato de terc-butil peroximetacrilóiloxietila, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexila) e peroxidicarbonato de di-2-etilhexila. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usa-

15 das.

 A quantidade de peroxidicarbonato usada varia dependendo do tipo (composição, etc.), peso molecular ou condições de polimerização do polímero objetivo, e o tipo de iniciador usado mas é preferivelmente de 0,05 a 20 partes em peso, mais preferivelmente de 0,1 a 10 partes em peso, por

20 100 partes em peso de todo o polímero obtido pela polimerização. O teor do grupo carbonato no terminal molecular do polímero pode ser controlado pelo ajuste das condições de polimerização. Se a quantidade do iniciador de polimerização utilizado excede o valor acima, a taxa de polimerização pode ser difícil de controlar, enquanto que a quantidade usada é menor que o valor

25 acima, a taxa de polimerização pode diminuir. O método para adicionar o iniciador de polimerização não é particularmente limitado, e o iniciador de polimerização pode ser adicionado com perfeição no início da polimerização, ou pode ser continuamente adicionado durante a polimerização. O método de adição é adequadamente selecionado de acordo com a reatividade de

30 decomposição do iniciador de polimerização e da temperatura de polimerização.

O número dos grupos funcionais terminais é preferivelmente de 150 a 3.000, mais preferivelmente de 200 a 2.000, ainda mais preferivelmente de 300 a 1.000, para o número de carbonos da cadeia principal de 10^6 no (C) polímero contendo flúor. Se o número de grupos funcionais for menor que 150, uma adesão intercamadas suficientemente alta dificilmente poderá ser obtida e, dependendo das condições ambientais de uso, pode ocorrer redução na adesão da intercamada, particularmente, deterioração da resistência de combustível da intercamada adesiva, enquanto que se o número de grupos funcionais excede 3.000, isto pode provocar redução na resistência ao calor ou provocar falha na adesão, descoloração ou espumação em um processamento a alta temperatura, ou separação, descoloração, espumação, precipitação ou similar devido à decomposição em uso a uma alta temperatura. À medida que o número de grupos funcionais acima descrito é satisfeito, o polímero pode ser uma mistura de um polímero contendo flúor não tendo introduzido nele um grupo funcional.

Dessa forma, o (C) polímero contendo flúor para uso na presente invenção é um polímero contendo flúor tendo introduzido nele um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida. Conforme descrito acima, o (C) polímero contendo flúor tendo introduzido nele um grupo funcional pode por si só manter excelentes propriedades peculiares ao (C) polímero contendo flúor, tal como resistência ao calor, resistência à água, propriedade de fricção baixa, resistência química, resistência ao tempo, propriedade anti-sujeira e propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina, e isto é vantajoso em vista da produtividade e custo.

Além disso, em virtude de conter um grupo funcional na cadeia molecular, uma excelente adesão intercamadas com outro substrato pode ser diretamente transmitido a vários materiais dos quais a adesão intercamadas em um tubo multicamadas é insuficiente ou impraticável, sem a execução de um tratamento especial tal como tratamento de superfície ou revestimento de uma resina adesiva ou similar.

No (C) polímero contendo flúor para uso na presente invenção, vários agentes de enchimento tais como pó inorgânico, fibra de vidro, fibra

113/2

de carbono, um óxido metálico e carbono podem ser misturados conforme o propósito ou uso dentro da faixa que não prejudique a performance do polímero. Diferentemente do material de enchimento, um pigmento, um absorvente ultravioleta ou outros aditivos arbitrários podem também ser misturados. Em adição aos aditivos, uma resina tal como uma outra resina à base de flúor e resina termoplástica, uma borracha sintética ou similar podem também ser misturadas e isso permite, por exemplo, o aumento das propriedades mecânicas e resistência ao tempo, concessão da propriedade de design, prevenção da carga eletrostática, ou melhoria na processabilidade.

- 10 A (D) poliamida modificada terminal para uso na presente invenção satisfaz $[A] > [B] + 5$, onde $[A]$ é a concentração do grupo terminal amino ($\mu\text{eq/g-polímero}$) da poliamida e $[B]$ é a concentração do grupo terminal carboxila ($\mu\text{eq/g-polímero}$) da poliamida (doravante referida como "poliamida terminal modificada"). $[A] > [B] + 10$ é preferido, e $[A] > [B] + 15$ é mais preferido.
- 15 Se $[A] < [B] + 5$, a adesão intercadas para o material da outra parte ali empilhada é pobre e isto não é preferido. Além disso, $[A] > 20$ é preferido, e $30 < [A] < 80$ é mais preferido.

- 20 Incidentalmente, a concentração do grupo terminal amino $[A]$ ($\mu\text{eq/g-polímero}$) pode ser medido dissolvendo-se a poliamida em uma solução mista fenol/metanol e titulando-se com 0,05 N de ácido clorídrico. A concentração de grupo terminal carboxila $[B]$ ($\mu\text{eq/g-polímero}$) pode ser medida dissolvendo-se a poliamida em benzil álcool e titulando-se com 0,05 N de solução de hidróxido de sódio.

- 25 A (D) poliamida terminal modificada é produzida usando-se, como material de partida, uma lactama, um ácido aminocarboxílico ou um sal de náilon compreendendo uma diamina e um ácido dicarboxílico, e polimerizando-se ou copolimerizando-se o mesmo.

- 30 Exemplos de lactama incluem ϵ -caprolactama, enantolactama undecanolactama, dodecanolactama, α -pirrolidona e α -piperidona. exemplos do ácido aminocarboxílico incluem ácido 6-aminocapróico, ácido 7-aminoheptanóico, ácido 9-aminononanóico, ácido 11-aminoundecanóico e

ácido 12-aminododecanóico. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos de diaminas que constituem o sal de náilon incluem uma diamina alifática tal como etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina e 2,2,4/2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina e 5-metil-1,9-nonanodiamina; uma diamina alicíclica tal como 1,3/1,4-ciclohexanodimetilamina, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, norbornanodimetilamina e triciclodecanodimetilamina; e uma diamina aromática tal como p-xililenodiamina e m-xililenodiamina. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos do ácido dicarboxílico que constitui o sal de náilon incluem um ácido dicarboxílico alifático tal como ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico e 2,2,4-ácido trimetiladípico; um ácido dicarboxílico alicíclico tal como 1,3/1,4 ácido ciclohexanodicarboxílico, ciciclohexilmetano-4,4-ácido dicarboxílico e ácido norbornanodicarboxílico; e um ácido dicarboxílico aromático tal como um ácido isoftálico, ácido tereftálico e 1,4/2,6/2,7-ácido naftalenodicarboxílico.

Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Exemplos específicos da poliamida terminal modificada incluem policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polietileno adipamida (poliamida 26), politetrametileno adipamida (poliamida 46), polihexametileno adipamida (poliamida 66), polihexametileno azelamida (poliamida 69), polihexametileno sebacamida (poliamida 610), polihexametileno undecamida (poliamida 611), polihexametileno dodecamida (poliamida 612), polihexametileno tereftalamida (poliamida 6T), polihexametileno isoftalamida (poliamida 6I), polinonametileno dodecamida

(poliamida 912), polinonametileno tereftalamida (poliamida 9T), politrimetilhexametileno tereftalamida (poliamida TMHT), polinonametileno isoftalamida (poliamida 9I), polinonametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 9T(H)), polinonametileno naftalamida (poliamida 9N), polidecametileno dodecamida (poliamida 1012), polidecametileno tereftalamida (poliamida 10T), polidecametileno isoftalamida (poliamida 10I), polidecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 10T(H)), polidecametileno naftalamida (poliamida 10N), poliundecametileno tereftalamida (poliamida 11T), poliundecametileno isoftalamida (poliamida 11I), poliundecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 11T(H)), poliundecametileno naftalamida (poliamida 11N), polidodecametileno dodecamida (poliamida 1212), polidodecametileno tereftalamida (poliamida 12T), polidodecametileno isoftalamida (poliamida 12I), polidodecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 12T(H)), polidodecametileno naftalamida (poliamida 12N), polimetaxilileno adipamida (poliamida MXD6), polibis(4-aminociclohexil)metano dodecamida (poliamida PACM12), polibis(3-metil-4-aminociclohexil)metano dodecamida (poliamidadimetil PACM12), e um copolímero usando vários tipos de monômeros matéria-prima dessas poliamidas. Uma espécie ou duas ou mais de suas espécies podem ser usadas.

Em vista da resistência ao calor, resistência mecânica, disponibilidade fácil ou propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina do tubo multicamadas obtido e da adesão intercamadas para a (B)poliamida semi-aromática, o (C) polímero contendo flúor ou similar, as preferidas entre essas são a poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 9T, poliamida 9N, poliamida 12T e poliamida 12N.

A (D) poliamida modificada terminal pode ser polimerizada a partir do monômero acima descrito como matéria-prima usando-se um método de polimerização conhecido tal como polimerização de fundido, polimerização de solução ou polimerização de fase sólida, e repetindo-se a operação sob pressão atmosférica, pressão reduzida ou pressão aplicada.

Esses métodos de polimerização podem ser usados individualmente ou em uma combinação apropriada. exemplos do equipamento que

pode ser usado para a polimerização incluem um reator de sistema de bateladas, um equipamento de polimerização contínua de uma batelada ou de várias bateladas, um equipamento de polimerização contínua tubular e um equipamento de extrusão de reação de amassamento.

5 Por exemplo, a (D) poliamida modificada terminal é produzida polimerizando-se ou copolimerizando-se a matéria-prima poliamida descrita acima na presença de aminas por um método conhecido tal como polimerização de fundido, polimerização de solução ou polimerização de fase sólida.

10 Alternativamente, a poliamida modificada terminal é produzida por amassamento do produto de polimerização na presença de aminas. Desta forma, aminas podem ser adicionadas em um estágio arbitrário durante a polimerização ou em um estágio arbitrário durante o amassamento após a polimerização, mas considerando-se a resistência do combustível da intercâmara adesiva no tubo multicamadas, as aminas são preferivelmente adicionadas na etapa de polimerização.

15 Exemplos das aminas incluem a monoamina, a diamina e a triamina. Diferentemente das aminas, ácidos carboxílicos tais como ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico e ácido tricarboxílico podem também ser adicionados, se desejado, desde que a condição acima descrita de concentrações do grupo terminal seja satisfeita. As aminas e os ácidos carboxílicos
20 podem ser adicionados simultânea ou separadamente. Também uma espécie ou duas ou mais espécies das aminas ou ácidos carboxílicos a seguir podem ser usadas.

25 Exemplos específicos da monoamina adicionada incluem uma monoamina alifática tal como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecilenoamina, eicosilamina e docosilamina; uma monoamina alicíclica tal como ciclohexilamina
30 e metilciclohexilamina; uma monoamina aromática tal como anilina, benzilamina e β -fenilmetilamina; uma amina secundária simétrica tal como N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-dipropilamina, N,N-dibutilamina, N,N-

47

dihexilamina e N,N-dioctilamina; e uma amina secundária mista tal 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 e N-propil-N-benzilamina.

5 Exemplos específicos da diamina adicionada incluem uma diamina alifática tal como etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 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, 2/3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4/2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina e 5-metil-1,9-nonanodiamina; uma diamina alicíclica tal como 1,3/1,4-ciclohexanodimetilamina, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 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, norbornanodimetilamina e triciclododecanodimetilamina; e uma diamina aromática tal como p-xililenodiamina e m-xililenodiamina.

20 Exemplos específicos da triamina adicionada incluem dietileno-triamina, bis(pentametileno)triamina, bis(hexametileno)triamina, bis(heptametileno)triamina, bis(octametileno)triamina, bis(nonanometileno)triamina, bis(decametileno)triamina, bis(undecametileno)triamina, bis(dodecametileno)triamina e tris(2-aminoetil)amina.

25 Por outro lado, exemplos dos ácidos carboxílicos adicionados incluem um ácido monocarboxílico alifático tal como ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido capróico, ácido enântico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido pelargônico, ácido undecanóico, ácido láurico, ácido tridecanóico, ácido mirístico, ácido miristoléico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linólico, ácido aráquico, ácido beênico e ácido erúcico; um ácido monocarboxílico alicíclico tal como ácido ciclohexanocarboxílico e ácido metilciclohexanocarboxílico; um ácido monocarboxílico

30

us
p

aromático tal como ácido benzóico, ácido toluico, ácido etilbenzóico e ácido fenilacético; um ácido dicarboxílico alifático tal como ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexadecadicarboxílico, ácido hexadecenodicarboxílico, ácido octadecadicarboxílico, ácido octadecenodicarboxílico, ácido eicosanodicarboxílico, ácido eicosanodicarboxílico, ácido docosanodicarboxílico, ácido diglicólico e 2,2,4/2,4,4-trimetiladípico; um ácido dicarboxílico alicíclico tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico e ácido norbornanodicarboxílico; um ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido metaxililenocarboxílico, ácido paraxililenodicarboxílico e 1,4/2,6/2,7-naftalenodicarboxílico; e um ácido tricarboxílico tal como 1,2,4-ácido butanotricarboxílico, 1,3,5-ácido pentanotricarboxílico, 1,2,6/1,3,6-ácido hexanotricarboxílico, 1,3,5-ácido ciclohexanotricarboxílico e ácido trimésico.

A quantidade das aminas adicionadas é adequadamente determinada por um método conhecido em vista da concentração do grupo amino terminal, da concentração do grupo carboxila terminal e da viscosidade relativa da (D) poliamida modificada terminal que se pretende produzir. Geralmente, a quantidade de aminas adicionadas é preferivelmente de 0,5 a 20 meq/mol com base na matéria-prima poliamida tal como lactama, ácido aminocarboxílico ou sal de náilon (por mol do monômero ou unidade de monômero que constitui a unidade de repetição), e a amina é adicionada a uma razão de 1,0 a 10 meq/mol (quanto ao equivalente do grupo amino, a quantidade do grupo amino que reage com um grupo carboxílico a 1:1 para formar um grupo amida é definido como um equivalente). Se essa quantidade for menor que o valor acima, uma adesão de intercamada suficientemente alta não pode ser obtida, enquanto que se a quantidade adicionada exceder o valor acima, a produção de uma poliamida tendo uma viscosidade desejada algumas vezes torna-se difícil.

Na (D) poliamida modificada terminal, para satisfazer a condição das concentrações do grupo terminal, uma diamina fora das aminas acima

40

descritas é preferivelmente adicionada na polimerização e do ponto de vista de supressão da geração de gel, a diamina é preferivelmente pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em diaminas alifáticas e diaminas alicíclicas.

- 5 A viscosidade relativa da (D) poliamida terminal modificada conforme medida de acordo com o JIS K-6920 é preferivelmente de 2,0 a 4,5, mais preferivelmente de 2,5 a 4,0. Se o valor relativo for menor que esse valor, o tubo multicamadas obtido pode ter propriedades mecânicas insuficientes, enquanto que se ele exceder o valor acima, a pressão ou torque de extrusão torna-se excessivamente alto e algumas vezes torna difícil produzir-se um tubo multicamadas.

- 10 Também, desde que as concentrações de grupos terminais acima descritas sejam satisfeitas, a (D) poliamida modificada terminal pode ser uma mistura de dois ou mais tipos de poliamidas diferindo na concentração do grupo terminal. Nesse caso, a concentração do grupo amino terminal e a concentração do grupo carboxila terminal da mistura de poliamida são determinadas pela concentração do grupo amino terminal e pela concentração do grupo carboxila terminal de cada uma das poliamidas que constituem a mistura e pela razão de mistura dessas poliamidas.

- 20 A (D) poliamida modificada terminal para uso na presente invenção pode ser uma mistura com outras poliamidas ou outras resinas termoplásticas. O teor da poliamida modificada terminal na mistura é preferivelmente 60% em peso ou mais, mais preferivelmente 80% em peso ou mais. exemplos da outra resina são os mesmos daqueles da outra resina no caso de (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12. Além disso, o polímero modificado terminal pode também ser uma mistura com a (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 ou (B) poliamida semi-aromática para uso na presente invenção.

- 25 Na (D) poliamida modificada terminal, um antioxidante, um estabilizador de calor, um absorvente ultravioleta, um estabilizador de luz, um lubrificante, um material de enchimento inorgânico, um agente antiestática, um retardador de chama, um acelerador de cristalização, um melhorador de resistência ao impacto e similares podem também ser adicionados, se dese-

jado. Em particular, similarmente à (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, um melhorador de resistência ao impacto é preferivelmente adicionado com o propósito de melhorar a resistência ao impacto.

O tubo multicamadas conforme a presente invenção compreende

5 pelo menos três ou mais camadas inclusive uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática e uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor tendo introduzido na cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida ((C) um

10 polímero contendo flúor).

Em uma configuração preferida, o tubo multicamadas compreende pelo menos quatro ou mais camadas incluindo uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, uma camada (c) compreendendo

15 (C) um polímero contendo flúor, e uma camada (d) contendo (D) uma poliamida modificada terminal.

Em uma configuração mais preferida do tubo multicamadas da presente invenção, a camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 está disposta em uma camada mais externa. Quando a camada

20 compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 está disposta como uma camada mais externa, não ocorre fratura por estresse ambiental devido a um agente anticongelamento ou similar.

No tubo multicamadas da presente invenção, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática deve estar contida, e

25 essa camada é preferivelmente disposta entre a camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 e a camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor. O tubo multicamadas contendo uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática é excelente na propriedade de prevenção de permeação álcool-gasolina, particularmente, propriedade de prevenção de permeação de hidrocarbonetos. Também o tubo multicamadas contendo uma camada (c) compreendendo (C) um polímero con-

30



tendo flúor tem garantia de excelente propriedade de prevenção de permeação álcool-gasolina.

O tubo multicamadas da presente invenção contém preferivelmente uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal, e esta camada é preferivelmente disposta entre a camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática e a camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor do tubo multicamadas. Em virtude de conter uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal, uma excelente adesão intercamadas para a camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor, particularmente, uma excelente resistência ao combustível da resistência da intercamada adesiva, e por um longo tempo, é garantida.

Também, no tubo multicamadas da presente invenção, quando uma camada eletricamente condutora compreendendo uma composição polímera contendo flúor tendo nela incorporado um material de enchimento eletricamente condutor é disposta como uma camada mais interna do tubo multicamadas, não apenas a resistência química e a propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina são excelentes mas também quando usado como tubo de tubulação de combustíveis ou similar, o centelhamento da eletricidade estática devido à fricção interna circulando na tubulação ou devido à fricção entre o combustível e a parede da tubulação pode ser evitado. Nesse momento, quando uma camada compreendendo um polímero contendo flúor não tendo condutividade elétrica é disposto fora da camada eletricamente condutora, tanto a resistência ao impacto à baixa temperatura quanto a condutividade elétrica podem ser satisfeitas e isto é também vantajoso em vista da lucratividade. O polímero contendo flúor conforme usado aqui inclui o (C) polímero contendo flúor tendo um grupo funcional na cadeia molecular, que é especificado na presente invenção, e também inclui um polímero contendo flúor não tendo um grupo funcional, que será descrito mais tarde.

Quando, por exemplo, um fluido inflamável tal como gasolina, é continuamente contatado com um material isolante tal como uma resina, a



eletricidade estática pode ser acumulada para gerar uma centelha, fazendo com que o combustível pegue fogo. A condutividade elétrica significa uma propriedade elétrica até uma extensão tal que essa eletricidade estática não é acumulada. Em virtude dessa propriedade, o centelhamento da eletricidade estática construída no transporte de um fluido tal como combustível pode ser evitado.

O material de enchimento eletricamente condutor conforme usado aqui inclui todos os enchedores adicionados para transmitir uma performance eletricamente condutora a uma resina e inclui, por exemplo, enchedores em partículas, em flocos ou fibrosos.

Exemplos de enchedores em partículas incluem negro-de-fumo e grafite. exemplos de enchedores em flocos incluem flocos de alumínio, flocos de níquel e mica revestida de níquel. exemplos de enchedores fibrosos incluem nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, fibra cerâmica revestida de carbono, limalha de carbono e fibra metálica tal como fibra de alumínio, fibra de cobre, fibra de latão, e fibra de aço inoxidável. Entre esses, o negro-de-fumo é preferido.

O negro-de-fumo inclui todos os negros de fumo usados em geral para transmitir condutividade elétrica. exemplos preferidos de negro-de-fumo incluem, mas não estão limitados a, negro de acetileno obtido pela combustão incompleta do gás acetileno, negro de Ketjen produzido pela combustão incompleta do tipo de forno partindo de um óleo bruto, negro de óleo, negro de naftaleno, thermal black, lamp black, channel black, roll black e disk black.

Quanto ao negro-de-fumo, vários pós de carbono diferindo em propriedades tais como tamanho de partículas, área de superfície, absorção de DBP e teor de cinzas estão sendo produzidos. O negro-de-fumo não é particularmente limitado em suas propriedades, mas aqueles que têm uma boa estrutura de cadeia e uma grande densidade de agregação são preferidos. Em vista da resistência ao impacto, o negro-de-fumo preferivelmente não é misturado em uma grande quantidade. Para obtenção de uma excelente condutividade elétrica com uma menor quantidade, o tamanho médio

de partículas do negro-de-fumo é preferivelmente 500 nm ou menos, mais preferivelmente de 5 a 100 nm, ainda mais preferivelmente de 10 a 70 nm, a área de superfície (pelo método BET) é preferivelmente 10 m²/g ou mais, mais preferivelmente 300 m²/g ou mais, ainda mais preferivelmente de 500 a 1.500 m²/g, e a absorção de DBP (dibutil ftalato) é preferivelmente 50 ml/100 g ou mais, mais preferivelmente 100 ml/100 g ou mais, ainda mais preferivelmente 300 ml/ 100 g ou mais. O teor de cinzas do negro-de-fumo é preferivelmente 0,5% em peso ou menos, mais preferivelmente 0,3% em peso ou menos. A absorção de DBP conforme usado aqui significa um valor medido pelo método prescrito na ASTM D-2414. Um negro-de-fumo tendo um teor volátil de menos de 1% em peso é mais preferido.

Material de enchimento eletricamente condutor pode ser tratado superficialmente com um agente de tratamento de superfície tal como um agente de tratamento de superfície do tipo titanato, do tipo alumínio ou do tipo silano. Também, um material de enchimento eletricamente condutor aos a peletização pode ser usado de forma a aumentar a capacidade de trabalho de amassamento do fundido.

A quantidade de mistura do material de enchimento eletricamente condutor varia dependendo do tipo de material de enchimento eletricamente condutor usado e não pode ser especificado indiscriminadamente, mas em vista do equilíbrio da condutividade elétrica com a capacidade de fluxo, resistência mecânica e similar, o material de enchimento eletricamente condutor em geral é preferivelmente misturado em uma quantidade de 3 a 30 partes em peso por 100 partes em peso do (C) componente polímero contendo flúor.

Com o propósito de obter-se uma performance antiestática suficientemente alta, o material de enchimento eletricamente condutor preferivelmente garante que o produto processado obtido pela extrusão de fundido de uma composição de um polímero contendo flúor contendo o material de enchimento eletricamente condutor tem uma resistividade de superfície de 10⁸ Ω/quadrado ou menos, mais preferivelmente 10⁶ Ω/quadrado ou menos. Entretanto, a mistura do material de enchimento eletricamente condutor é

responsável por incorrer diminuição da resistência mecânica e da capacidade de fluxo e, portanto, se o nível de condutividade elétrica objetivo pode ser alcançado, a quantidade de mistura do material de enchimento eletricamente condutor é preferivelmente reduzida tanto quanto possível.

5 No tubo multicamadas da presente invenção, a espessura de cada camada não é particularmente limitada e pode ser controlada de acordo com o tipo de polímero que constitui cada camada, o número de camadas em todo o tubo multicamadas, o uso final ou similar. Entretanto, a espessura de cada camada é determinada levando-se em consideração as propriedades do tubo multicamadas, tal como a propriedade de prevenção da permeação álcool gasolina a resistência ao impacto à baixa temperatura e a flexibilidade. Em geral, a espessura de cada uma das camadas (a), (b) e (c) e da camada (d) que é descartada, se desejado, é preferivelmente de 3 a 90% da espessura total do tubo multicamadas e, em vista da propriedade de permeação álcool-gasolina, a espessura de cada uma das camadas (b) e (c) é preferivelmente de 5 a 80%, mais preferivelmente de 10 a 50%, da espessura total do tubo multicamadas.

O número de camadas em todo o tubo multicamadas da presente invenção não é particularmente limitado uma vez que o tubo multicamadas compreende pelo menos três camadas incluindo uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, e uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor, preferivelmente pelo menos quatro camadas incluindo uma camada compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, uma camada compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor, e uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal. Em adição a essas quatro camadas (a), (b), (c) e (d), o tubo multicamadas da presente invenção pode também ter uma camada ou duas ou mais camadas compreendendo outras resinas termoplásticas de forma a transmitir mais funções ou para obter-se um tubo multicamadas lucrativamente proveitoso.

As figuras. 1 a 3 mostram exemplos de estruturas adequadas do tubo multicamadas da presente invenção. Na constituição da figura 1, a camada mais externa 1 é uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, a camada intermediária 2 é uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, a camada mais interna 3 é uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor. Na constituição da figura 2, similarmente à figura 1, a camada mais externa é uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, a camada intermediária 2 é uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, a camada mais interna 3 é uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor, mas neste exemplo, uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal está disposta como uma camada interna 4 entre a camada intermediária 2 e a camada mais interna 3. A camada interna 4 pode ser disposta entre a camada mais externa 1 e a camada intermediária 2. Na constituição da figura 3, similarmente à figura 2, a camada mais externa 1 é uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, a camada intermediária 2 é uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática, a camada interna 4 é uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal, e a camada mais interna 3 é uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor, mas neste exemplo uma camada eletricamente condutora 5 compreendendo uma composição polímera contendo flúor tendo incorporado nela um material de enchimento eletricamente condutor está também disposta dentro da camada mais interna 3.

25 A outra resina termoplástica inclui uma resina à base de poliamida exceto para aquelas especificadas na presente invenção (aqui, a resina exceto para aquelas especificadas na presente invenção indica uma resina à base de poliamida exceto para (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12, (B) uma poliamida (poliamida semi-aromática) compreendendo uma unidade ácido dicarboxílico contendo um ácido tereftálico e/ou uma unidade de ácido naftenodicarboxílico em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido dicarboxílico, e uma unidade diamina contendo

16

uma unidade diamina alifática tendo um número de carbono de 9 a 13 em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base em todas as unidades diamina, e (D) uma poliamida modificada terminal satisfazendo uma condição específica das concentrações de grupo terminal), e seus exemplos incluem policaproamida (poliamida 6), polietileno adipamida (poliamida 26) 5 politetrametileno adipamida (poliamida 46), polihexametileno adipamida, (poliamida 66), polihexametileno azelamida (poliamida 69), polihexametileno sebacamida (poliamida 610), polihexametileno undecamida (poliamida 611), polihexametileno dodecamida (poliamida 612), polihexametileno tereftalamida (poliamida 6T), polihexametileno isoftalamida (poliamida 6I), polinoname- 10 tileno dodecamida (poliamida 912), polidecametileno dodecamida (poliamida 1012), polidodecametileno dodecamida (poliamida 1212), polimetaxilileno adipamida (poliamida MXD6), polibis(4-aminociclohexil)metano dodecamida (poliamida PACM12), polibis(3-metil-4-aminociclohexil)metano dodecamida 15 (poliamidadimetil PACM12), polinonametileno isoftalamida (poliamida 9I), polinonametileno hexahidro tereftalamida (poliamida 9T(H)), polidecametilenos isoftalamida (poliamida 10I), polidecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 10T(H)), poliundecametileno isoftalamida (poliamida 11I), poliundecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 11T(H)), polidodecametileno isoftalamida (poliamida 12I), polidodecametileno hexahidrotereftalamida (poliamida 12T(H)), e um copolímero usando vários tipos de monômeros matéria-prima dessas poliamidas. 20

Também a outra resina termoplástica inclui um polímero contendo flúor exceto para aquele especificado na presente invenção (aqui o polímero contendo flúor exceto para aquele especificado na presente invenção 25 indica um polímero contendo flúor que não tenha um grupo funcional), e seus exemplos incluem fluoreto de polivinilideno (PVDF), fluoreto de polivinila (PVF), um copolímero etileno/tetrafluoroetileno (ETFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), um copolímero etileno/clorotrifluoroetileno (ECTFE), um copolímero tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno (TFE/HFP, FEP), um copolímero 30 tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoreto de vinilideno

(TFE/HFP/VDF, THV) e um copolímero tetrafluoroetileno/fluoro(alquil vinil éter) (PFA).

Exemplos da outra resina termoplástica também incluem uma resina à base de poliolefina tal como polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), copolímero etileno/propileno (EPR), copolímero etileno/buteno (EBR), copolímero etileno/vinil acetato (EVA), produto da saponificação do copolímero etileno/vinil acetato (EVOH), copolímero etileno/acrílico ácido (EAA), copolímero etileno/metacrílico ácido (EMAA), copolímero etileno metil acrilato (EMA), copolímero etileno/metil metacrilato (EMMA) e etileno/etil acrilato (EEA); a resina à base de poliolefina acima descrita tendo nela incorporado um grupo funcional tal como grupo carboxila (por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido mesacônico, ácido citracônico, ácido glutacônico, cis-4-ciclohexeno-1,2-ácido dicarboxílico, endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-ácido dicarboxílico), seu sal metálico (Na, Zn, K, Ca, Mg), grupo anidrido ácido (por exemplo, anidrido málico, anidrido itacônico, anidrido citracônico, endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-anidrido dicarboxílico) e grupo epóxi (por exemplo, glicidil acrilato, glicidil metacrilato, glicidil etacrilato, glicidil itaconato, glicidil citraconato); uma resina à base de poliéster tal como polibutileno tereftalato (PBT), polietileno tereftalato (PET), polietileno isoftalato (PEI), copolímero PET/PEI, poliarilato (PAR), polibutileno naftalato (PBN), polietileno naftalato (PEN), e poliéster cristal líquido (LCP); uma resina à base de poliéter tal como poliacetal (POM) e óxido de polipropileno (PPO); uma resina à base de polissulfona tal como polissulfona (PSF) e poliéter sulfona (PES); uma resina à base de politioéter tal como sulfeto de polifenileno (PPS) e politioetersulfona (PTES); uma resina à base de policetona tal como poliéter éter cetona (PEEK) e polialil éter cetona (PAEK); uma resina à base de polinitrila tal como poliacrilonitrila (PAN), polimetacrilonitrila, copolímero acrilonitrila/estireno (AS), copolímero metacrilonitrila/estireno, copolímero acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS) e copolímero metacrilonitrila/estireno/butadieno (MBS); uma resina à base de polimetacrilato tal como

polimetil metacrilato (PMMA) e polietil metacrilato (PEMA); uma resina à base de polivinil éster tal como acetato de polivinil (PVAc); uma resina à base de cloreto de polivinila tal como cloreto de polivinilideno (PVDC), cloreto de polivinila (PVC), copolímero de vinila/cloreto de vinilideno e copolímero cloreto de vinilideno/ metil acrilato; uma resina à base de celulose tal como acetato de celulose e butirato de celulose; uma resina à base de policarbonato tal como policarbonato (PC); uma resina à base de poliimida tal como poliimida termoplástica (PI), poliamidaimida (PAI) e poliéter imida; uma resina à base de poliuretano termoplástico; um elastômero poliuretano; um elastômero poliéster; e um elastômero poliamida.

Casualmente, como o tubo multicamadas da presente invenção tem garantia de excelente adesão intercamadas, uma resina à base de poliolefina modificada que seja usualmente disposta como uma camada adesiva não precisa ser usada e entre aquelas resinas termoplásticas são preferidas uma resina à base de poliéster, uma resina à base de poliamida, uma resina à base de politioéter e um polímero contendo flúor cada um tendo um ponto de fusão de 165°C ou mais. Aqui, o ponto de fusão é definido como uma temperatura a um valor de pico numa curva de fusão medida por meio de um calorímetro de varredura diferencial aquecendo-se uma amostra a uma temperatura maior que o ponto de fusão esperado, resfriando-se a amostra até 30°C a uma taxa de 10°C/min e após mantendo-se esse estado por cerca de 1 minuto, elevando-se a temperatura a uma taxa de 10°C/min.

Além disso, um material base arbitrário diferente da resina termoplástica, tal como papel, um material à base de metal, uma película ou folha de plástico não estirada ou estirada uniaxialmente ou biaxialmente, um tecido tecido, um tecido não tecido, um cotton metálico e material de madeira, podem também ser laminados. exemplos de material à base de metal incluem um metal ou um composto metálico tal como alumínio, ferro, cobre, níquel, ouro, prata, titânio, molibdênio, magnésio, manganês, chumbo, estanho, cromo, berílio, tungstênio e cobalto, e ligas compreendendo duas ou mais de suas espécies, tais como liga de aço (por exemplo, aço inoxidável), liga de alumínio, liga de cobre (por exemplo, latão, bronze) e liga de níquel.



O número de camadas no tubo multicamadas da presente invenção é de 3 ou mais, mas em vista do mecanismo do equipamento de produção de tubos, o número de camadas é preferivelmente 8 ou menos, mais preferivelmente de 4 a 7, ainda mais preferivelmente de 4 a 6.

5 Exemplos do método de produção do tubo multicamadas incluem um método de extrusão fundida dos materiais usando-se equipamentos de extrusão correspondentes ao número de camadas ou ao número de materiais e simultaneamente laminando-se as camadas no interior ou no exterior do molde (método de co-extrusão), e um método de uma vez produzindo-se
10 um tubo de camada única ou produzindo-se previamente um tubo multicamadas pelo método acima descrito e então integrando-se seqüencialmente e laminando-se as resinas no lado de fora do tubo usando-se, se desejado, um adesivo (um método de revestimento).

No caso onde o tubo multicamadas obtido tem uma forma complicada ou é transformado em um produto produzido pela aplicação de do-
15 bramento com calor após a moldagem, o produto objetivo produzido pode também ser obtido pelo tratamento térmico do tubo multicamadas conformado a uma temperatura menor que o ponto de fusão mais baixo entre os pontos de fusão das resinas que constituem o tubo por 0,01 a 10 horas de modo
20 a remover a deformação residual no produto produzido.

O tubo multicamadas pode ter uma região de ondulação. A região de ondulação significa uma região conformada para ter uma forma de onda, fole, sanfona, corrugação ou similar. A região de ondulação pode ser fornecida sobre todo o comprimento do tubo multicamadas ou pode ser par-
25 cialmente fornecido em uma porção média adequada. A região ondulada pode ser facilmente conformada produzindo-se um tubo reto e subsequen-
temente processando-se o mesmo para ter uma forma ondulada predeterminada ou similar. Em virtude de ter tal região ondulada, a propriedade de absorção de impacto é transmitida e a operação de fixação é facilitada. Além
30 disso, por exemplo, as peças necessárias tais como o conector podem ser anexadas ou a conformação em forma de L, em forma de U ou similar pode ser obtida por dobramento.



Levando-se em conta a granulação, a abrasão com outras peças e a resistência à chama, a circunferência externa do tubo multicamadas assim processado pode ser totalmente ou parcialmente fornecido com um membro sólido ou tipo esponja (protetor) formado de borracha epiclorohidrina (ECO), borracha acrilonitrila/butadieno (NBR), uma mistura NBR e cloreto de polivinila, borracha polietileno clorossulfonado, borracha polietileno clorado, borracha acrílica (ACM), borracha cloropreno (CR), borracha etileno/propileno (EPR), borracha etileno/propileno/dieno (EPDM), uma borracha mistura de NBR e EPDM, ou um elastômero termoplástico tal como do tipo cloreto de vinila, tipo olefina, tipo éster e tipo amida. O membro protetor pode ser conformado como um material poroso do tipo esponja por um método conhecido. Conformando-se como um material poroso, uma pela protetora leve e altamente adiabática pode ser fornecida. Também o custo do material pode ser reduzido. Alternativamente, a resistência do membro protetor pode ser melhorada adicionando-se fibra de vidro ou similar. A forma do membro protetor não é particularmente limitada, mas um membro cilíndrico ou um membro em bloco tendo um recesso para receber o tubo multicamadas é geralmente usado. No caso de um membro cilíndrico, o tubo multicamadas é inserido em um membro cilíndrico previamente preparado, ou o membro cilíndrico é revestido por extrusão no tubo multicamadas, contatando assim levemente o membro cilíndrico e o tubo multicamadas. Para aglutinar o membro protetor e o tubo multicamadas, é revestido um adesivo, se desejado, na superfície interna ou na superfície do recesso do membro protetor e o tubo multicamadas é ali inserido ou adaptado para contatá-los fortemente entre si, formando assim uma estrutura onde o tubo multicamadas e o membro protetor são integrados. Também pode ser aplicado um reforço com um metal ou similar.

O diâmetro externo do tubo multicamadas não é limitado mas em vista da taxa de fluxo do combustível (por exemplo, gasolina), o tubo multicamadas é projetado para ter uma espessura de parede capaz de não aumentar a permeabilidade da gasolina, capaz de manter a pressão de arrebentamento a um nível de um tubo normal, e capaz de manter a flexibilidade

6/1/2

a uma extensão que o tubo possa ser facilmente fixado e uma boa resistência à vibração seja garantida no uso. Preferivelmente, o diâmetro externo é de 4 a 30 mm, o diâmetro interno é de 3 a 25 mm, e a espessura da parede é de 0,5 a 5 mm.

5 Exemplos

A presente invenção está descrita em maiores detalhes abaixo em referência aos exemplos e exemplos Comparativos, mas a presente invenção não é limitada a eles.

10 Nos exemplos e exemplos Comparativos as análises e medições foram executadas conforme segue.

As propriedades características da resina à base de poliamida foram medidas pelo método a seguir.

[Viscosidade Relativa]

15 A viscosidade relativa foi medida conforme a JIS K-6920 em 96% de ácido sulfúrico sob as condições de que a concentração de poliamida foi de 1% e a temperatura foi de 25°C.

[Concentração do Grupo Carboxila Terminal]

20 Uma poliamida amostra em uma quantidade predeterminada foi carregada em um frasco Kjeldahl de três gargalos e posteriormente adicionados 40 ml de benzil álcool, o frasco foi imerso em um banho de óleo ajustado a 180°C sob nitrogênio. A amostra foi dissolvida por agitação com um motor de agitação anexado à parte de cima, e foi executada a titulação com uma solução de hidróxido de sódio N20 usando-se fenol ftaleína como indicador, onde a concentração do grupo carboxila terminal foi determinada.

25 [Concentração do Grupo Amino Terminal]

30 Uma poliamida amostra em uma quantidade predeterminada foi carregada em um frasco Erlenmeyer com uma torneira tampão, e 40 ml de um solvente previamente preparado de fenol/metanol (razão de volume: 9/1) foi a ele adicionado. Posteriormente, a amostra foi dissolvida por agitação com um agitador de imã, e a titulação foi executada com ácido clorídrico N/20 usando-se azul de timol como indicador, onde a concentração do grupo amino terminal foi determinada.

As propriedades características do polímero contendo flúor foram medidas pelos métodos a seguir.

[Composição do Polímero Contendo Flúor]

- 5 A composição foi medida por uma análise NMR do fundido e uma análise do teor de flúor.

[Teor do Grupo Carboxila no Polímero Contendo Flúor]

- 10 Quanto ao teor da unidade de polimerização com base em um anidrido itacônico (IAN), uma vez que o pico de absorção por estiramento de vibração de C=O em qualquer unidade de polimerização aparece em 1.870 cm^{-1} , a absorção no pico de absorção foi medida, e o teor de M (% em mol) da unidade de polimerização com base em IAN foi determinado usando-se a expressão de relação $M=aL$. Aqui, L é a absorção a 1.870 cm^{-1} , e a é um coeficiente. Quanto ao coeficiente a, $a=0,87$, como determinado usando-se IAN como um composto modelo.

- 15 [Número de Grupos Carbonato Terminais no Polímero Contendo Flúor]

- 20 Quanto ao número de grupos carbonato terminais no polímero contendo flúor, uma vez que o pico determinado para o grupo carbonila de um grupo carbonato ($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$) parece no comprimento de onda da absorção de $1,809\text{ cm}^{-1}$ por uma análise de espectro de absorção infravermelho, a absorvência no pico de absorção foi medida, e foi calculado o número de grupos carbonato por número de carbonos da cadeia principal de 10^6 no polímero contendo flúor de acordo com a fórmula a seguir.

[Número de grupos carbonato por número de carbonos na cadeia principal de 10^6 em polímero contendo flúor] = $50AW/\epsilon df$

- 25 A: a absorvência no pico do grupo carbonato ($-\text{OC}(\text{O}=\text{O})\text{O}-$)
 ϵ : coeficiente de absorvência molar ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) do grupo carbonato ($-\text{OC}(\text{O}=\text{O})\text{O}-$). Foi empregado $\epsilon = 170$ determinado usando-se um, composto modelo,

- 30 W: peso molecular médio da composição calculado a partir da composição do monômero,

d: densidade da película [g/cm^3], e

f: espessura da película [mm].

As propriedades físicas do tubo multicamadas foram medidas pelos métodos a seguir.

[Resistência ao Impacto à Baixa Temperatura]

Esta foi avaliado pelo método descrito na SAE J-2260 7.5.

5 [Propriedade de Prevenção da Permeação da Gasolina Contendo Álcool]

Uma extremidade do tubo cortada em 200 mm foi ligada, obtido álcool/gasolina pela mistura do combustível C(isooctana/tolueno=50/50 em volume) e etanol a uma razão de volume de 90/10 foi carregado no interior, e a outra extremidade foi também ligada. Posteriormente, todo o peso foi medido, então o tubo de teste foi colocado em um forno a 60°C, e a mudança no peso foi medida todo dia. O coeficiente de permeação da gasolina contendo álcool (g/m².dia) foi calculado dividindo-se a mudança no peso por dia pela camada da área de superfície interna por m do tubo.

[Adesão Intercamadas]

15 O tubo cortado em 200 mm foi também cortado em uma metade na direção longitudinal para preparar um corpo de prova. O corpo de prova foi submetido a um teste de descascamento a 180° a uma velocidade de descascamento de 50 mm/min usando-se um testador universal Tensilon. A resistência de descascamento (resistência adesiva intercamadas) foi lida a partir de um pico da curva S-S e a adesão intercamadas foi avaliada.

[Resistência ao Combustível da Resistência Adesiva Intercamadas]

25 O tubo multicamadas cortado em um comprimento de 200 mm foi usado como uma amostra. Nesta amostra o álcool/gasolina obtido misturando-se Combustível C (isooctana/tolueno=50/50 em volume) e metanol a uma razão de volume de 85/15 foi juntado. Após selar bem as duas extremidades, a amostra foi ajustada em uma câmara de temperatura constante a 60°C e mantida por 1000 horas. Posteriormente, a matéria juntada foi completamente removida, o tubo foi seco, a resistência adesiva intercamadas foi medida pelo método acima descrito, e a resistência ao combustível da resistência adesiva intercamadas foi avaliada.

30

[Resistência da Gasolina Deteriorada (Resistência Química)]

O teste de resistência da gasolina deteriorada foi executado pelo método descrito na SAE J-2260 7.8. A resistência ao impacto a baixa temperatura do tubo após o teste foi avaliada pelo método acima descrito, e quando o número de tubos com rupturas em 10 tubos testados foi 0, a resistência da gasolina deteriorada (resistência química) foi considerada como excelente.

[Resistência ao Calor]

Um tratamento térmico foi executado conforme a VOLKSWAGEN AG TL-52435 3.5. A resistência ao impacto a 23°C do tubo após o tratamento térmico foi avaliado pelo método de medição conforme a VOLKSWAGEN AG PV-3905 e quando o número de tubos com ruptura em 10 tubos testados foi 0, a resistência ao calor foi considerada boa.

[Materiais Usados nos exemplos e nos exemplos Comparativos]

15 (A) Poliamida 12

(A-1) Produção da Composição da Resina de Poliamida 12

Um copolímero etileno/propileno modificado com anidrido maléico (JSR T7712SP, produzido por JSR Corporation), como um melhorador da resistência ao impacto foi misturado previamente com poliamida 12 (UBES-TA3030U, produzido pela Ube Industries, Ltd., viscosidade relativa: 2,27). Enquanto se fornece a mistura a uma máquina de amassamento do fundido de dois parafusos (produzida por Japan Steel Works, Ltd., modelo: TEX44), foi alimentado butilamida ácido benzenossulfônico como plastificador por uma bomba quantitativa no meio de um cilindro da máquina de amassamento do fundido de dois parafusos e amassado até uma temperatura de 180 a 260°C. A resina fundida resultante foi extrudada como uma tira, introduzida em um tanque de água, resfriada, cortada e então seca a vácuo para se obter péletes de uma composição da resina de poliamida 12 compreendendo 85% em peso de resina poliamida 12, 10% em peso de um melhorador da resistência ao impacto e 5% de plastificador (doravante, essa composição de resina poliamida é referida como (A-1)).

(B) Poliamida Semi-Aromática

(B-1) Produção de Poliamida Semi-Aromática

Em um autoclave foram carregadas 32.927 g (198,2 moles) de ácido tereftálico, 15.829 g (100 moles) de 1,9 nonanodiamina, 15,829g (100 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina, 439,6 g (3,6 mol) de ácido benzóico, 5 60 g de monohidrato de hipofosfito de sódio (0,1% em peso com base na matéria-prima) e 40 L de água destilada. Então o interior do autoclave foi purificado com nitrogênio.

Os teores foram agitados a 100°C por 30 minutos e a temperatura interna foi elevada para 210°C por mais de duas horas. Nesse momento, 10 a pressão dentro do autoclave foi aumentada para 2,2 Mpa. Após continuar a reação nesse estado por 1 hora, a temperatura foi elevada para 230°C, e a temperatura foi então mantida em 230°C por 2 horas para permitir que a reação prosseguisse enquanto se mantinha a pressão em 2,2 MPa pela extração gradativa do vapor d'água. Subseqüentemente, a pressão foi reduzida 15 para 1 Mpa por mais de 30 minutos, e a reação foi também deixada prosseguir por 1 hora para se obter um pré polímero. Este pré-polímero foi seco a 100°C por 12 horas sob pressão reduzida, moído até um tamanho de 2 mm ou menos e então submetido a uma polimerização de fase sólida a 230°C sob 0,013 kPa por 10 horas para obter uma poliamina semi-aromática tendo 20 um ponto de fusão de 265°C e uma viscosidade relativa de 2,80 (doravante esta poliamida semi-aromática é referida como (B-1)).

(B-2) Produção de Poliamida Semi-Aromática

Uma poliamida semi-aromática tendo um ponto de fusão de 275°C e uma viscosidade relativa de 2,40 (doravante esta poliamida semi-aromática é referida como (B-2)) foi obtida da mesma maneira que na Produção da Poliamida Aromática (B-1) exceto que na Produção da Poliamida Aromática (B-1), 32,297 g (198,2 moles) de ácido tereftálico foram trocados 25 por 42,848 g (198,2 moles) de 2,6-ácido naftalenodicarboxílico.

(B-3) Produção de Poliamida Semi-Aromática

30 Uma poliamida semi-aromática tendo um ponto de fusão de 301°C e uma viscosidade relativa de 2,55 (doravante esta poliamida semi-aromática é referida como (B-3)) foi obtida da mesma maneira que na Pro-

bb
2

dução de Poliamida Semi-Aromática (B-1) exceto que na Produção de Poliamida Semi-Aromática (B-1) 15,829 g (100 moles) de 1,9-nonanodiamina e 15,829 g (100 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina foram trocados por 40,073 g (200 moles) de 1,12-dodecanodiamina.

5 (B-4) Produção de Poliamida Semi-Aromática

Uma poliamida semi-aromática tendo um ponto de fusão de 311°C e uma viscosidade relativa de 2,42 (doravante essa poliamida semi-aromática é referida como (B-4)) foi obtida da mesma maneira que (B-3) Produção de Poliamida Semi-Aromática exceto que em (B-3) Produção de Poliamida Semi-Aromática, 32,297 g (198,2 moles) de ácido tereftálico foi trocado para 42,848 g (198,2 moles) de 2,6-ácido naftalenodicarboxílico.

(B-5) Produção de Poliamida Semi-Aromática

Em um autoclave, 29,230 g (200 moles) de ácido adípico, 27,376 g (201 moles) de m-xililenodiamina, 122,1 g (1,0 mol) de ácido benzóico, 57 g de monohidrato hipofosfito de sódio (0,1% em peso com base na matéria-prima) e 40 L de água destilada foram carregados. Então, o interior do autoclave foi purificado com nitrogênio.

Os teores foram agitados a 100°C por 30 minutos e a temperatura interna foi elevada para 220°C por mais de 2 horas. Nesse momento, a pressão dentro do autoclave foi aumentada para 1,9 Mpa. Após continuar a reação nesse estado por 3 horas, a pressão foi retornada para a pressão atmosférica por mais de 1 hora e ao mesmo tempo a temperatura foi elevada para 265°C. Quando a temperatura interna alcançou 265°C, a redução da pressão foi iniciada e a reação foi deixada prosseguir a 27 kPa por 2 horas. Posteriormente a pressão acima aumentada foi restabelecida e o polímero fundido foi sacado do fundo do autoclave e então peletizado pó resfriamento para se obter uma poliamida semi-aromática tendo um ponto de fusão de 237°C e uma viscosidade relativa de 2,42 (doravante essa poliamida semi-aromática é referida como (B-5)).

30 (C) Polímero contendo flúor

(C-1) Produção de Polímero Contendo Flúor

Um banho de polimerização com uma lâmina de agitação tendo um volume interno de 94 L foi desarejado, e 71,3 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 20,4 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (AK225cb, produzido por Asahi Glass Co., Ltd., doravante referida como "AK225cb") como um agente de transferência de cadeia, 562 g de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ e 4,45 g de anidrido itacônico (IAN) foram carregados. A temperatura dentro do banho de polimerização foi elevada para 66°C, e a pressão foi aumentada para 1,5 Mpa/G com um gás de TFE/E (razão molar: 89/11). Posteriormente, 1 L de uma solução a 0,7% de hidrotridecafluorohexano de terc-butil peroxipivalato foi carregada como um iniciador de polimerização e a polimerização foi iniciada.

Um gás monômero misto de TFE/E (razão molar: 59,5/40,5) foi carregado continuamente para manter constante a pressão durante a polimerização. Além disso, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ em uma quantidade correspondente a 3,3 % em mol e IAN em uma quantidade correspondente a 0,8 % em mol, com base no número molar total de TFE e E carregados durante a polimerização, foram carregados continuamente na forma de uma solução a 1% de AK225cb. Após 9,9 horas da iniciação da polimerização e quando 7,28 kg do gás monômero misto tinham sido carregados, a temperatura interna do banho de polimerização foi diminuída para a temperatura ambiente, e foi executada a purificação até a pressão atmosférica.

O polímero contendo flúor obtido na forma de uma pasta foi carregado em um tanque de granulação de 200 L contendo 77 kg de água e granulado pela elevação da temperatura para 105°C com agitação enquanto se remove o solvente por destilação. O material granulado obtido foi seco a 150°C por 15 horas para se obter 6,9 kg de um polímero granulado contendo flúor.

A composição do polímero contendo flúor foi 57,2/38,5/0,48/3,5 em termos da razão molar da unidade polimerizada à base de TE/unidade polimerizada à base de E/unidade polimerizada à base de IAN/ unidade polimerizada à base de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$. O ponto de fusão foi de 230°C.

68/2

Esse material granulado foi fundido a 280°C por um tempo de residência de 2 minutos usando-se uma máquina de extrusão para obter péletes do polímero contendo flúor (doravante esse polímero contendo flúor é referido como (C-1)).

5 (C-2) Produção de Polímero Contendo Flúor

Um banho de polimerização com uma lâmina de agitação tendo um volume interno de 94 L foi desaerado, e 19,7 kg de água com íon trocado, 77,3 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 20,4 kg de AK225cb, 427 g de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, 3,36 kg de tetrafluoroetileno (TFE) e 127 g de etileno (E) foram carregados ali sob pressão. A temperatura do banho de polimerização foi elevada a 45°C, e nesse momento, e a pressão foi 0,65 Mpa. Posteriormente 72 g de peroxidicarbonato de diisopropila foram carregados como iniciador de polimerização e a polimerização foi iniciada.

Um gás monômero misto de TFE/E (razão molar: 60/40) foi carregado continuamente para manter constante a pressão durante a polimerização. Além disso, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ em uma quantidade correspondente a 6,0 % em mol com base no número molar total de TFE e E carregados durante a polimerização foi carregado continuamente. Após 5,6 horas da iniciação da polimerização e quando 11,5 kg do gás monômero misturado foram carregados, a temperatura interna do banho de polimerização foi diminuída para a temperatura ambiente, e a purificação foi executada à pressão atmosférica.

O polímero contendo flúor obtido foi carregado em um tanque de granulação de 300 L contendo 100 kg de água e granulado por elevação da temperatura para 105°C com agitação enquanto removia o solvente por destilação. O material granulado obtido foi seco a 135°C por 3 horas para se obter 12,1 kg de um polímero granulado contendo flúor. Esse material granulado foi fundido a 270°C por um tempo de residência de 2 minutos usando-se um equipamento de extrusão para se obter péletes de polímero contendo flúor (doravante esse polímero contendo flúor é referido como (C-2)).

A composição do polímero contendo flúor foi 57,2/37,0/6,0 em termos de razão molar da unidade polimerizada à base de TFE/unidade po-

69

limerizada à base de E/unidade polimerizada à base de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$. O ponto de fusão foi de 204°C , e o número de grupos carbonato terminais originados pelo iniciador de polimerização foi de 672 por números de carbono da cadeia principal por 10^6 no polímero.

5 (C-3) Produção de Polímero Contendo Flúor

Um banho de polimerização com uma lâmina de agitação tendo um volume interno de 94 L foi desaerado, e 40 kg de água de íons trocados, 16 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 4 kg de hexafluoropropileno (HFP), 0,95 kg de tetrafluoroetileno (TFE) e 0,3 kg de fluoreto de vinilideno (VDF) foram carregados sob pressão. A temperatura dentro do banho de polimerização foi elevada até 35°C . Posteriormente, 250 g de peroxidicarbonato de diisopropila foram carregados como um iniciador de polimerização e a polimerização foi iniciada.

Um gás monômero misto de TFE/VDF/HFP (razão molar: 50/40/10) foi continuamente alimentado para manter constante a pressão durante a polimerização, enquanto a pressão no sistema foi mantida constante. Após 30 horas do início da polimerização, a temperatura interna do banho de polimerização foi diminuída para a temperatura ambiente, e a purificação foi executada até a pressão atmosférica.

O polímero contendo flúor obtido foi carregado em um tanque de granulação de 300 L contendo 100 kg de água e granulado pela elevação da temperatura até 105°C com agitação enquanto se removia o solvente por destilação. O material granulado obtido foi seco a 135°C por 3 horas para se obter 10,0 kg de um polímero granulado contendo flúor.

O material granulado foi fundido a 260°C por um tempo de residência de 2 minutos usando-se uma máquina de extrusão para preparar péletes do polímero contendo flúor (doravante este polímero contendo flúor é referido como (C-3)).

A composição do polímero contendo flúor foi 51,3/38,9/9,8 em termos da razão molar da unidade polimerizada à base de TFE/unidade polimerizada à base de VDF/unidade polimerizada à base de HFP. O ponto de fusão foi de 170°C , e o número de grupos carbonato terminais originados

pelo iniciador de polimerização foi 311 por número de carbonos da cadeia principal de 10^6 no polímero.

(C-4) Produção de Polímero Eletricamente Condutor Contendo Flúor

100 partes em massa do polímero contendo flúor (C-1) e 13 partes em massa de negro-de-fumo (produzido pela Denki Kagaku Kogyo K.K.) foram misturadas previamente, e a mistura foi alimentada a uma máquina de amassamento do fundido de parafuso duplo (produzida pela Toshiba Machine Co., Ltd., modelo: TEM 48SS) e amassada com fundido a uma temperatura de cilindro de 240 a 300°C. O fundido de resina resultante foi extrudado como um filamento, e o filamento descarregado foi introduzido em um tanque de água, resfriado com água, cortado por um peletizador e então seco em um secor a 120°C por 10 horas para remover o teor de água, obtendo-se assim péletes de um polímero eletricamente condutor contendo flúor (doravante esse polímero eletricamente condutor contendo flúor é referido como (C-4)).

(C-5) Produção do Polímero Contendo Flúor

Um polímero granulado contendo flúor (7,0 kg) foi obtido da mesma maneira que em (C-1) Produção de Polímero Contendo Flúor exceto que em (C-1) Produção de Polímero Contendo Flúor, IAN não foi carregado.

A composição do polímero contendo flúor foi de 57,6/38,7/3,7 em termos de razão molar da unidade de polimerizada à base de TE/unidade e polimerizada à base de E/unidade polimerizada à base de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$. O ponto de fusão foi de 232°C.

Esse material granulado foi fundido a 280°C por um tempo de residência de 2 minutos usando-se uma máquina de extrusão para preparar-se péletes do polímero contendo flúor (doravante esse polímero contendo flúor é referido como (C-5)).

(C-6) Produção de Polímero Eletricamente Condutor Contendo Flúor

100 partes em massa do polímero contendo flúor (C-5) e 13 partes em massa de negro-de-fumo (produzido por Denki Kagaku Kogyo K.K.) foram previamente misturadas, e a mistura foi alimentada a uma máquina de amassamento de fundido de parafuso duplo (produzida por Toshiba Machine

Co., Ltd., modelo: TEM-48SS) e amassado com fundido a uma temperatura de cilindro de 240 a 300°C. O fundido de resina resultante foi extrudado como um filamento, e o filamento descarregado foi introduzido em um tanque de água, resfriado com água, cortado por um peletizador e então seco em um secor a 120°C por 10 horas para remover o teor de água, obtendo assim péletes de um polímero eletricamente condutor contendo flúor (doravante esse polímero eletricamente condutor contendo flúor é referido como (C-6)).

(D) Poliamida Modificada terminal

(D-1) Produção da Poliamida Modificada terminal 12

Em uma autoclave de 70 litros foram carregados 20 kg de dodecanolactama, 0,5 kg de água e 49,3 g (1/350 eq/mol dodecanolactama) de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (doravante referido como "isoforonadiamina"). Após purificar o interior do banho de polimerização com nitrogênio, o sistema foi aquecido a 100°C e os teores foram agitados a essa temperatura para fornecer um estado uniforme no sistema de reação. Subseqüentemente, a temperatura dentro do banho de polimerização foi elevada para 260°C e enquanto se controlava a pressão no banho para 3,5 Mpa, a polimerização foi executada por 2 horas com agitação. Posteriormente, a pressão foi deixada diminuir até a pressão atmosférica por mais de 2 horas e então reduzida para 53 kPa, e a polimerização foi executada sob pressão reduzida por 4 horas. Além disso, foi introduzido nitrogênio na autoclave e, depois retornando a pressão até a pressão atmosférica, o polímero foi retirado como um filamento a partir de um orifício no fundo do recipiente de reação e cortado para se obter péletes. Os péletes obtidos foram imersos em água quente para remover por extração o monômero não reagido e então seco sob pressão reduzida. O polímero obtido teve uma viscosidade relativa de 2,26, a concentração de um grupo amino terminal de 47 $\mu\text{eq/g}$ e uma concentração de um grupo carboxila de 20 $\mu\text{eq/g}$ (doravante essa resina poliamida é referida como (D-1)). Assumindo-se que a concentração do grupo amino terminal da poliamida é [A] ($\mu\text{eq/g-polímero}$) e a concentração do grupo carboxila terminal é [B] ($\mu\text{eq/g-polímero}$), $[A]>[B]+5$ foi satisfeita.

(D-2) Produção de Poliamida Modificada terminal 6

Em uma autoclave de 70 litros, foram carregados 20 kg de caprolactama, 0,5 kg de água e 37,6 g (1/800 eq/mol caprolactama) de isofo-
ronadiamina. Após purificar o interior do banho de polimerização com nitrogê-
nio, o sistema foi aquecido a 100°C, e os teores foram agitados a esta tem-
peratura para fornecer um estado uniforme no sistema de reação. Subse-
qüentemente a temperatura dentro do banho de polimerização foi elevada
para 260°C e enquanto se controlava a pressão no banho para 2,5 Mpa, a
polimerização foi executada por 2 horas com agitação. Posteriormente, a
pressão foi deixada diminuir até a pressão atmosférica por mais de cerca de
2 horas e então reduzida para 53 kPa, e a polimerização foi executada sob
pressão reduzida por 4 horas. Além disso, foi introduzido nitrogênio na auto-
clave e, após retornar a pressão para a pressão atmosférica, o polímero foi
retirado como um filamento de um orifício no fundo do recipiente de reação e
cortado para se obter péletes. Os péletes obtidos foram imersos em água
quente para remover por extração o monômero não reagido e então seco
sob pressão reduzida. O polímero obtido teve uma viscosidade relativa de
3,36, uma concentração do grupo amino terminal de 55 $\mu\text{eq/g}$ e uma con-
centração do grupo carboxila de 35 $\mu\text{eq/g}$ (doravante essa resina poliamida
é referida como (D-2)). Considerando que a concentração do grupo amino
terminal da poliamida é [A] ($\mu\text{eq/g-polímero}$) e a concentração do grupo car-
boxila terminal é [B] ($\mu\text{eq/g-polímero}$), $[A]>[B]+5$ foi satisfeita.

(D-3) Produção de Poliamida 12

Um polímero foi obtido da mesma maneira que em (D-1) Produ-
ção da Poliamida Modificada terminal 12 exceto que em (D-1) Produção de
Poliamida Modificada Terminal 12, 49,3 g (1/350 eq/mol dodecanolactama)
de isofo-ronadiamina não foram usados e a pressão reduzida foi trocada de
53 kPa para 93 kPa. O polímero obtido tinha uma viscosidade relativa de
2,26, uma concentração do grupo amino terminal de 32 $\mu\text{eq/g}$ e uma con-
centração do grupo carboxila de 35 $\mu\text{eq/g}$ (doravante essa resina poliamida
é referida como (D-3)). Considerando que a concentração do grupo amino
terminal da poliamida é [A] ($\mu\text{eq/g-polímero}$) e a concentração do grupo car-
boxila terminal é [B] ($\mu\text{eq/g-polímero}$), a relação entre elas foi $[A]<[B]+5$.

73/2

(D-4) Produção de Poliamida 6

Um polímero foi obtido da mesma maneira que em (D-2) Produção da Poliamida Modificada Terminal 6 exceto que em (D-2) Produção de Poliamida Modificada Terminal 6, 37,6 g (1/800 eq/mol caprolactama) de isofofonadiamina não foram usados e a pressão reduzida foi trocada de 53 kPa para 93 kPa. O polímero obtido teve uma viscosidade relativa de 3,35, uma concentração do grupo amino terminal de 41 $\mu\text{eq/g}$ e uma concentração do grupo carboxila de 42 $\mu\text{eq/g}$ (doravante essa resina poliamida é referida como(D-4)). Considerando que a concentração do grupo amino terminal da poliamida é [A] ($\mu\text{eq/g-polímero}$) e a concentração do grupo carboxila terminal é [B] ($\mu\text{eq/g-polímero}$), a relação entre elas foi $[A]<[B]+5$.

(E) Saponificação do Produto Copolímero Acetato Etileno/Vinil (EVOH)

EVOH (E-1): Eval F101A produzido por Kuraray Co., Ltd.,
(F) Naftalato de Polibutileno (PBN)
PBN (F-1): Perpreno EN-16000, produzido por Toyobo Co., Ltd.
(G) Sulfeto de Polifenileno (PPS)
PPS (G-1): Torelina A670X01, produzido por Toray Industries
(H) Resina Adesiva
(H-1) polietileno - modificado anidrido maléico, Ubond F1100, produzido por UBE Industries, Ltd.

(H-2) Produção da Composição de Resina Adesiva
(F) PBN (F-1) (Perpreno EN-16000, produzido por Toyobo Co., Ltd.) e um copolímero metacrilato de etileno/glicidila (Rexpearl RA3150, produzido por Japan Polyolefin Corp.) foram previamente misturados com [A] poliamida 12 (UBESTA3030U, produzido por Ube Industries, Ltd., viscosidade relativa: 2,27), e a mistura foi alimentada a uma máquina de amassamento de fundido de parafuso duplo (produzida pela Japan Steel Works, Ltd., modelo: TEX 44) e amassada com fundido a uma temperatura de cilindro de 180 a 260°C. O fundido de resina resultante foi extrudado como um filamento, e esse filamento foi introduzido em um tanque de água, resfriado, cortado e então seco a vácuo para se obter péletes de uma composição de resina adesiva compreendendo poliamida 12/PBN/poliolefina modificada=40/55/5

(em peso) (doravante, esta composição de resina adesiva é referida como (H-2)).

(H-3) Produção de Composição de Resina Adesiva

Péletes de uma composição de resina adesiva compreendendo polímero contendo flúor/PBN/poliolefina modificada=40/55/5 (em peso) (doravante essa composição de resina adesiva é referida como (H-3)) foram obtidos da mesma maneira que em (H-2) Produção da Composição de Resina Adesiva exceto que em (H-2) Produção da Composição de Resina Adesiva, a (A) poliamida 12 (UBESTA3030U, produzida pela Ube Industries, Ltd., viscosidade relativa: 2,27) foi trocada para (C) polímero contendo flúor (C-5) e a temperatura do cilindro foi trocada para 200 a 290°C.

(H-4) Produção de Composição de Resina Adesiva

Péletes de uma composição de resina adesiva compreendendo poliamida 12/PPS/poliolefina modificada=40/55/5 (em peso) (doravante essa composição de resina adesiva é referida como (H-4)) foram obtidos da mesma maneira que em (H-2) Produção de Composição de Resina Adesiva exceto que em (H-2) Produção de composição de Resina Adesiva o (F) PBN (F-1) (Perpreno EN-16000, produzido por Toyobo Co., Ltd.) foi trocado para (G) PPS (G-1) (Torelina A670X01, produzida por Toray Industries) e a temperatura do cilindro foi trocada para 200 a 290°C.

(H-5) Produção de Composição de Resina Adesiva

Péletes de uma composição de resina adesiva compreendendo PPS/polímero contendo flúor/poliolefina modificada=55/40/5 (em peso) (doravante essa composição de resina adesiva é referida como (H-5)) foram obtidos da mesma maneira que em (H-2) Produção de Composição de Resina Adesiva exceto que em (H-2) Produção de Composição de Resina Adesiva, a (A) poliamida 12 (UBESTA3030U, produzido por Ube Industries, Ltd., viscosidade relativa: 2,27) e o (F) PBN (F-1) (Perpreno EN-16000, produzido por Toyobo Co., Ltd.) foram trocados por (G) PPS (G-1) (Torelina A670X01, produzido por Toray industries) e (C) polímero contendo flúor (C-5), respectivamente, e a temperatura do cilindro foi trocada para 200 a 290°C.

Exemplo 1:

A composição de resina (A) poliamida 12 acima descrita (A-1), (B) poliamida semi-aromática (B-1), (C) polímero contendo flúor (C-1) e (D) poliamida modificada terminal (D-1) foram fundidos separadamente usando-se uma máquina de conformação de tubos de quatro camadas Plabor, produzida por Plabor Co., Ltd., e uma temperatura de extrusão de 250°C para (A), 300°C para (B), 290°C para (C), e 250°C para (D), e os fundidos de resina descarregados foram unidos por meio de um adaptador e processados em uma forma tubular multicamadas. Subseqüentemente, o produto processado foi resfriado por um molde de dimensionamento capaz de controlar a dimensão e retirado para obter um tubo multicamadas tendo um diâmetro interno de 6 mm e um diâmetro externo de 8 mm e tendo uma estrutura de camadas de (a)/(b)/(d)/(c)=0,60/0,15/0,10/0,15 mm consistindo em uma camada (a) compreendendo a (A) composição de resina poliamida 12 (camada mais externa), uma camada (b) compreendendo a (B) composição de poliamida semi-aromática (camada intermediária), uma camada (d) compreendendo a (D) poliamida modificada terminal (D-1) (camada interna) e uma camada (c) compreendendo o (C) polímero contendo flúor (C-1) (camada mais interna). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 2:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1 exceto que no exemplo 1, a (B) poliamida semi-aromática (B-1) foi trocada para (B-2). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 3:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 2 exceto que no exemplo 2, o (C) polímero contendo flúor (C-1) foi trocado para (C-2) e o (C) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 250°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 4:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 2 exceto que no exemplo 2, o (C) polímero contendo flúor (C-1) foi trocado para (C-3) e o (C) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 230°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 5:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira como no exemplo 2 exceto que no exemplo 2, o (C) polímero contendo flúor (C-1) foi trocado para o polímero eletricamente condutor contendo flúor (C-4) e o (C) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 300°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Também a condutividade elétrica desse tubo multicamadas foi medida conforme a SAE J-2260 e foi verificado ser $10^6 \Omega$ ou menos, revelando que a performance de antiestática foi excelente.

Exemplo 6:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1 exceto que no exemplo 1, a (B) poliamida semi-aromática (B-1) foi trocada para (B-3). As propriedades físicas deste tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 7:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira como no exemplo 1 exceto que no exemplo 1, a (B) poliamida semi-aromática (B-1) foi trocada para (B-4). As propriedades físicas deste tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 8:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 7, exceto que no exemplo 7, a (D) poliamida modificada terminal (D-1) foi trocada por (D-2). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 9:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 7 exceto que no exemplo 7 a (D) poliamida modificada terminal (D-1) foi trocada por (D-3). As propriedades físicas deste tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 10:

Um tubo multicamadas tendo a estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 2 exceto que no exemplo 2 a (D) poliamida modificada terminal (D-1) foi trocada para (D-4). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 11:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 2 exceto que no exemplo 2 a (D) poliamida modificada terminal (D-1) não foi usada. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 12:

A (A) composição de resina poliamida 12 acima descrita (A-1), (B) poliamida semi-aromática (B-2), (C) polímeros contendo flúor (C-1) e (C-5) e (D) poliamida modificada terminal (D-1) foram fundidos separadamente usando-se uma máquina de conformação de tubos de cinco camadas Plabor (produzida por Plabor Co., Ltd.) a uma temperatura de extrusão de 250°C para (A), 300° para (B) e 280°C para (C), e os fundidos de resina descarregados foram unidos por meio de um adaptador e processados em uma forma tubular multicamadas. Subseqüentemente o produto processado foi res-

friado por um molde de dimensionamento capaz de controlar a dimensão e retirado para se obter um tubo multicamadas tendo um diâmetro interno de 6 mm e um diâmetro externo de 8 mm e tendo uma estrutura de camadas de (a)/(b)/(d)/(c)/(c')=0,60/0,15/0,10/0,05/0,10 mm consistindo em uma camada

- 5 (a) compreendendo a (A) composição de resina poliamida 12 (camada mais externa), uma camada (b) compreendendo a (B) poliamida semi-aromática (camada externa), uma camada (c) compreendendo o (C) polímero contendo flúor (C-1) (camada interna), uma camada (c') compreendendo o (C) polímero contendo flúor (C-5) (camada mais interna) e uma camada (d) compreendendo a (D) poliamida modificada terminal (camada intermediária). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo 13:

- 15 Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 12 exceto que no exemplo 12 o (C) polímero contendo flúor (C-5) disposto como uma camada mais interna foi trocado pelo polímero eletricamente condutor contendo flúor (C-6) e o (C-6) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 300°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e
- 20 os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1. Também a condutividade elétrica desse tubo multicamadas foi medida conforme a SAE J-2260 e verificado ser $10^6 \Omega$ ou menos, revelando que a performance antiestática foi excelente.

Exemplo 14:

- 25 A (A) composição de resina poliamida 12 acima descrita (A-1), (B) poliamida semi-aromática (B-2) e (C) polímeros contendo flúor (C-1), (C-5) e (C-6) foram fundidos separadamente usando-se uma máquina de conformação de tubos de cinco camadas Plabor (produzida por Plabor Co., Ltd.) a uma temperatura de extrusão de 250°C para (A), 300°C para (B), 280°C
- 30 para (C-1) e (C-5) e 300°C para (C-6), e os fundidos de resina descarregados foram unidos por meio de um adaptador e processados em uma forma tubular multicamadas. Subseqüentemente o produto processado foi resfriado

por um molde de dimensionamento capaz de controlar a dimensão e retirado para obter um tubo multicamadas tendo um diâmetro interno de 6 mm e um diâmetro externo de 8 mm e tendo uma estrutura de camada de

(a)/(b)/(c)/(c')/(c'')=0,70/0,15/0,05/0,05/0,05 mm consistindo em uma camada

5 (a) compreendendo a (A) a composição de resina poliamida 12 (camada mais externa), uma camada (b) compreendendo a (B) poliamida semi-aromática (camada externa), uma camada (c) compreendendo o (C) polímero contendo flúor (C-1) (camada intermediária), uma camada (c') compreendendo o (C) polímero contendo flúor (C-5) (camada interna) e uma camada

10 (c'') compreendendo o (C) polímero eletricamente condutor contendo flúor (C-6) (camada mais interna). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1. Também a condutividade elétrica desse tubo multicamadas foi medida conforma SAE J-2260 e verificado ser $10^6 \Omega$ ou menos, revelando que a performance de anti-estática foi excelente.

15

Exemplo Comparativo 1:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1, exceto que no exemplo 1 a (B) poliamida semi-aromática (B-1), o (C) polímero contendo flúor (C-1) e a (D) poliamida modificada terminal (D-1) não foram usados. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

20

Exemplo Comparativo 2:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1 exceto que no exemplo 1 o (C) polímero contendo flúor (C-1) foi trocado para (C-5). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

25

Exemplo Comparativo 3:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1 exceto que no exemplo 1 a (B) poliamida semi-aromática (B-1) foi trocada para (B-

30



5) e a (B) foi fundida a uma temperatura de extrusão de 280°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 4:

5 Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo 1, exceto que no exemplo 1 o (C) polímero contendo flúor (C-1) disposto como uma camada mais interna foi trocado para a (A) composição de resina poliamida 12 (A-1). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 5:

15 A (A) composição de resina poliamida 12 (A-1) acima descrita, a (B) poliamida semi-aromática (B-5), o (C) polímero contendo flúor (C-1) e a (H) resina adesiva (H-1) foram fundidos separadamente usando-se uma máquina de conformação de tubos de quatro camadas Plabor (produzida por Plabor Co., Ltd.) a uma temperatura de extrusão de 250°C para (A), 280°C para B e 290°C para (C), e os fundidos de resinas descarregados foram unidos por meio de um adaptador e processadas em uma forma tubular multicamadas. Subseqüentemente o produto processado foi resfriado por um molde de dimensionamento capaz de controlar a dimensão e sacado retirado para se obter um tubo multicamadas tendo um diâmetro interno de 6 mm e um diâmetro externo de 8 mm e tendo uma estrutura de (a)/(h)/(b)/(c)=0,60/0,10/0,15/0,15 mm consistindo em uma camada (a) compreendendo a (A) composição de resina poliamida 12 (camada mais externa), uma camada (b) compreendendo a (B) poliamida semi-aromática (camada intermediária), uma camada (c) compreendendo o (C) polímero contendo flúor (camada mais interna) e uma camada (h) compreendendo a (H) resina adesiva (camada externa). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 6:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo Comparativo 5 exceto que no exemplo Comparativo 5 a (B) poliamida semi-aromática (B-5) foi trocada por (E) produto da saponificação do copolímero de etileno/acetato de vinila (EVOH) (E-1), o (C) polímero contendo flúor (C-1) foi trocado para (C-3), o (C) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 230°C, e o (E) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 230°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

10 Exemplo Comparativo 7:

A composição de resina poliamida 12 acima descrito (A-1), (C) polímero contendo flúor (C-5), (F) naftalato de polibutileno (PBN) (F-1), e (H) resinas adesivas (H-2) e (H-3) foram fundidos separadamente usando-se uma máquina de conformação de tubos de cinco camadas Plabor (produzida por Plabor Co., Ltd.) a uma temperatura de extrusão de 250°C para (A), 290°C para (C), 260°C para (F) e 280°C para (H), e os fundidos de resina descarregados foram unidos por meio de um adaptador e processados em uma forma tubular multicamadas. Subseqüentemente o produto processado foi resfriado por um molde de dimensionamento capaz de controlar a dimensão e retirado para se obter um tubo multicamadas tendo um diâmetro interno de 6 mm e um diâmetro externo de 8 mm e tendo uma estrutura de camadas de (a)/(h)/(f)/(h')/(c)=0,55/0,10/0,10/0,10/0,15 mm consistindo em uma camada (a) compreendendo a (A) composição de resina poliamida 12 (camada mais externa), uma camada (f) compreendendo o (F) naftalato de polibutileno (PBN) (camada intermediária), uma camada (c) compreendendo o (C) polímero contendo flúor (camada mais interna), uma camada (h) compreendendo a (H) resina adesiva (H-2) (camada externa) e uma camada (h') compreendendo a (H) resina adesiva (H-3) (camada interna). As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 8:

Um tubo multicamadas tendo uma estrutura de camadas mostrada na Tabela 1 foi obtido da mesma maneira que no exemplo Comparativo 7 exceto que no exemplo Comparativo 7 o (F) naftalato de polibutileno (PBN) (F-1) foi trocado para (G) sulfeto de polifenileno (PPS), as (H) resinas adesivas (H-2) e (H-3) para (H-4) e (H-5), o (F) foi fundido a uma temperatura de extrusão de 300°C e a (H) foi fundida a uma temperatura de extrusão de 280°C. As propriedades físicas desse tubo multicamadas foram medidas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1.

83
2/

Tabela 1

	Camada mais externa		Camada externa		Camada intermediária		Camada interna		Camada mais interna	
	tipo	Espessura [mm]	tipo	Espessura [mm]	tipo	Espessura [mm]	tipo	Espessura [mm]	tipo	Espessura [mm]
Exemplo 1	A-1	0,60	-	-	B-1	0,15	D-1	0,10	C-1	0,15
Exemplo 2	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-1	0,10	C-1	0,15
Exemplo 3	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-1	0,10	C-2	0,15
Exemplo 4	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-1	0,10	C-3	0,15
Exemplo 5	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-1	0,10	C-4	0,15
Exemplo 6	A-1	0,60	-	-	B-3	0,15	D-1	0,10	C-1	0,15
Exemplo 7	A-1	0,60	-	-	B-4	0,15	D-1	0,10	C-1	0,15
Exemplo 8	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-2	0,10	C-1	0,15
Exemplo 9	A-1	0,60	-	-	B-4	0,15	D-3	0,10	C-1	0,15
Exemplo 10	A-1	0,60	-	-	B-2	0,15	D-4	0,10	C-1	0,15
Exemplo 11	A-1	0,70	-	-	B-2	0,15	-	-	C-1	0,15
Exemplo 12	A-1	0,60	B-2	0,15	D-1	0,10	C-1	0,05	C-5	0,10
Exemplo 13	A-1	0,60	B-2	0,15	D-1	0,10	C-1	0,05	C-6	0,10
Exemplo 14	A-1	0,70	B-2	0,15	C-1	0,05	C-5	0,05	C-6	0,05
Exemplo Comparativo 1	A-1	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Exemplo Comparativo 2	A-1	0,60	-	-	B-1	0,15	D-1	0,10	C-5	0,15
Exemplo Comparativo 3	A-1	0,60	-	-	B-5	0,15	D-1	0,10	C-1	0,15
Exemplo Comparativo 4	A-1	0,60	-	-	B-1	0,15	D-1	0,10	A-1	0,15
Exemplo Comparativo 5	A-1	0,60	H-1	0,10	B-5	0,15	-	-	C-1	0,15
Exemplo Comparativo 6	A-1	0,60	H-1	0,10	E-1	0,15	-	-	C-3	0,15
Exemplo Comparativo 7	A-1	0,55	H-2	0,10	F-1	0,10	H-3	0,10	C-5	0,15
Exemplo Comparativo 8	A-1	0,55	H-4	0,10	G-1	0,10	H-5	0,10	C-5	0,15

Continuação...

	Resistência ao impacto a baixa temperatura	Coeficiente de permeação de combustível	Adesão intercambiadas [N/cm]		Resistência à gasolina deteriorada	resistência ao calor
			Inicial	Após imersão em combustível por 1.000 horas		
Exemplo 1	Número de tubos fratura- dos/número de tubos testados 0/10	11,0	49	25	Número de tubos fratura- dos/número de tubos testados 0/10	número de tubos fratura- dos/número de tubos testados 0/10
Exemplo 2	0/10	4,5	45	24	0/10	0/10
Exemplo 3	0/10	5,0	46	27	0/10	0/10
Exemplo 4	0/10	5,5	48	29	0/10	0/10
Exemplo 5	0/10	4,0	47	20	0/10	0/10
Exemplo 6	0/10	13,0	Inseparáveis	38	0/10	0/10
Exemplo 7	0/10	6,0	Inseparáveis	38	0/10	0/10
Exemplo 8	0/10	4,0	45	23	0/10	0/10
Exemplo 9	0/10	4,5	Inseparáveis	28	0/10	0/10
Exemplo 10	0/10	4,0	43	20	0/10	0/10
Exemplo 11	0/10	4,5	44	24	0/10	0/10
Exemplo 12	0/10	4,5	48	23	0/10	0/10
Exemplo 13	0/10	4,0	47	25	0/10	0/10
Exemplo 14	0/10	4,0	43	24	0/10	0/10
Exemplo Comparativo 1	0/10	180,0	-	-	0/10	0/10
Exemplo Comparativo 2	0/10	10,5	4	0,2	0/10	0/10
Exemplo Comparativo 3	5/10	13,0	3	0,5	7/10	6/10

Continuação...	Resistência ao impacto a baixa temperatura	Coeficiente de permeação de combustível [g/m ² .dia]	Adesão intercamadas [N/cm]		Resistência à gasolina deteriorada	resistência ao calor
	Número de tubos fratura- dos/número de tubos testados		Inicial	Após imersão em combustível por 1.000 horas		
Exemplo Comparativo 4	0/10	34,0	46	21	2/10	número de tubos fratura- dos/número de tubos testados 0/10
Exemplo Comparativo 5	6/10	14,0	43	14	7/10	6/10
Exemplo Comparativo 6	2/10	9,0	35	18	5/10	10/10
Exemplo Comparativo 7	4/10	4,0	14	3	4/10	3/10
Exemplo Comparativo 8	3/10	3,0	15	4	3/10	2/10

Aplicabilidade Industrial

O tubo multicamadas da presente invenção é aplicável a vários usos inclusive peças automobilísticas, aplicações de combustão interna, peças de máquinas tais como carcaças de ferramentas acionadas eletricamente, bem como materiais de engenharia, materiais industriais, peças elétricas e eletrônicas, serviços médicos, produtos de alimentação, produtos domésticos, equipamentos de escritório, peças de material de construção e componentes de mobília.

Também o tubo multicamadas da presente invenção é adequado para tubulação de transporte de fluidos químicos. exemplos de fluidos químicos incluem gasolina, querosene, gasolina diesel, metanol, etanol, propanol, butanol, gasolina contendo álcool, éter terc-butil metílico, gasolina contendo oxigênio, gasolina contendo amina, gasolina deteriorada, fluido de freio à base de óleo de mamona, fluido de freio do tipo glicol éter, fluido de freio do tipo éster de ácido bórico, fluido de freio para regiões muito frias, fluido de freio do tipo óleo de silicone, fluido de freio do tipo óleo mineral, óleo de direção, fluido do lavador de pára-brisa, fluido de resfriamento do motor, medicamentos, tinta e material de revestimento. O tubo multicamadas da presente invenção é adequado como um tubo para transportar os fluidos químicos acima mencionados, e exemplos específicos do tubo incluem um tubo de combustível tal como um tubo de alimentação, um tubo de retorno, um tubo de evaporação, um tubo material de enchimento de combustível, um tubo ORVR, um tubo reserva e um tubo de escapamento, um tubo de óleo, um tubo de freio, um tubo de fluido de lavador de pára-brisa, um tubo de radiador, um tubo resfriador para resfriar água, um meio de resfriamento ou similar, um tubo de um meio de resfriamento para um ar condicionado, um tubo para aquecimento do piso, um tubo para um extintor de incêndio ou equipamento de extinção de incêndio, um tubo para equipamento médico de resfriamento, um tubo para pulverizar tinta ou material de revestimento, e um tubo para outros fluidos químicos.

Em particular o tubo multicamadas da presente invenção tem excelente propriedade de prevenção da permeação álcool-gasolina e é ade-



quado como um tubo de combustível. Além disso, o tubo multicamadas da presente invenção tem excelente resistência ao calor e é útil também como tubo para transporte de um fluido químico ou gás a alta temperatura.

Conseqüentemente, o tubo multicamadas da presente invenção

- 5 é aplicável em qualquer ambiente que requeira alta confiabilidade e tem um
- valor de utilidade muito grande na indústria.
-



REIVINDICAÇÕES

1. Tubo multicamadas, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos três camadas incluindo:

5 uma camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12,

 uma camada (b) compreendendo (B) uma poliamida (poliamida semi-aromática) compreendendo uma unidade de ácido dicarboxílico contendo um ácido tereftálico e/ou uma unidade de ácido naftalenodicarboxílico em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido dicarboxílico, e uma unidade de diamina contendo uma unidade de diamina alifática tendo um número de carbono de 9 a 13 em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base em todas as unidades de diamina, e

10

 uma camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida,

15

 em que a referida camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática está disposta entre a referida camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 e a referida camada (c) compreendendo (C) um polímero contendo flúor,

20

 em que a unidade de diamina alifática tendo um número de carbonos de 9 a 13 na camada (b) inclui pelo menos uma unidade derivada da diamina alifática selecionada do grupo consistindo em 1,9-nonanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina e 1,13-tridecanodiamina, e

25

 em que o grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida na camada (c) inclui pelo menos um membro selecionado de um grupo carboxila, um grupo anidrido ácido ou carboxilato, um grupo alcóxicarbonila, um grupo hidroxila, um grupo sulfo ou um sulfonato, um grupo epóxi, um grupo ciano, um grupo carbonato e um grupo haleto de ácido carboxílico.

30

2. Tubo multicamadas de acordo com a reivindicação 1, caracte-

rizado pelo fato de que compreende ainda uma camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal satisfazendo $[A] > [B] + 5$, onde [A] é a concentração do grupo amino terminal ($\mu\text{eq/g}$ -polímero) da poliamida e [B] é a concentração do grupo carboxila terminal ($\mu\text{eq/g}$ polímero) da poliamida, e em que a referida camada (d) compreendendo (D) uma poliamida modificada terminal está disposta entre a referida camada (b) compreendendo (B) uma poliamida semi-aromática e a referida camada (c) compreendendo (C) polímero contendo flúor.

3. Tubo multicamadas de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a referida camada (a) compreendendo (A) poliamida 11 e/ou poliamida 12 está disposta como uma camada mais externa.

4. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a referida (B) poliamida semi-aromática é uma poliamida compreendendo uma unidade ácido dicarboxílico contendo um ácido tereftálico e/ou uma unidade de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico em uma proporção de 50 % em mol ou mais com base em todas as unidades de ácido dicarboxílico, e uma unidade de diamina contendo uma unidade de 1,9-nonanodiamina e/ou de 2-metil-1,8-octanodiamina ou de 1,12-dodecanodiamina em uma proporção de 60 % em mol ou mais com base em todas as unidades de diamina.

5. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o referido (C) polímero contendo flúor tendo introduzido na sua cadeia molecular um grupo funcional tendo reatividade com uma resina à base de poliamida é baseado em pelo menos um polímero contendo flúor selecionado do grupo consistindo em um copolímero de etileno/tetrafluoroetileno, um fluoreto de polivinilideno e um copolímero fluoreto de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/vinilideno.

6. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida (D) poliamida modificada terminal é uma poliamida produzida pela adição de uma diamina na polimerização.

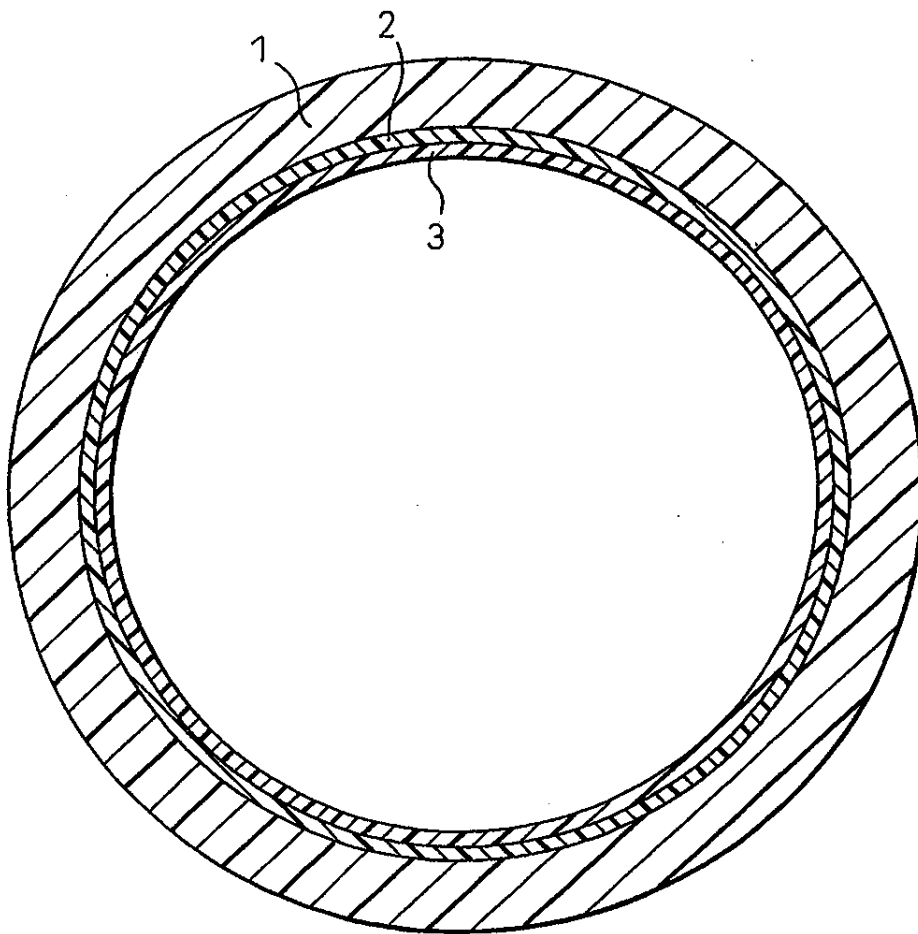
7. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que uma camada eletricamente condutora compreendendo uma composição de polímero contendo flúor tendo nela incorporada um material de enchimento eletricamente condutor é
5 disposta como uma camada mais interna no tubo multicamadas.

8. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que cada uma das referidas camadas é um produto moldado por co-extrusão.

9. Tubo multicamadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que é um tubo de combustível.
10

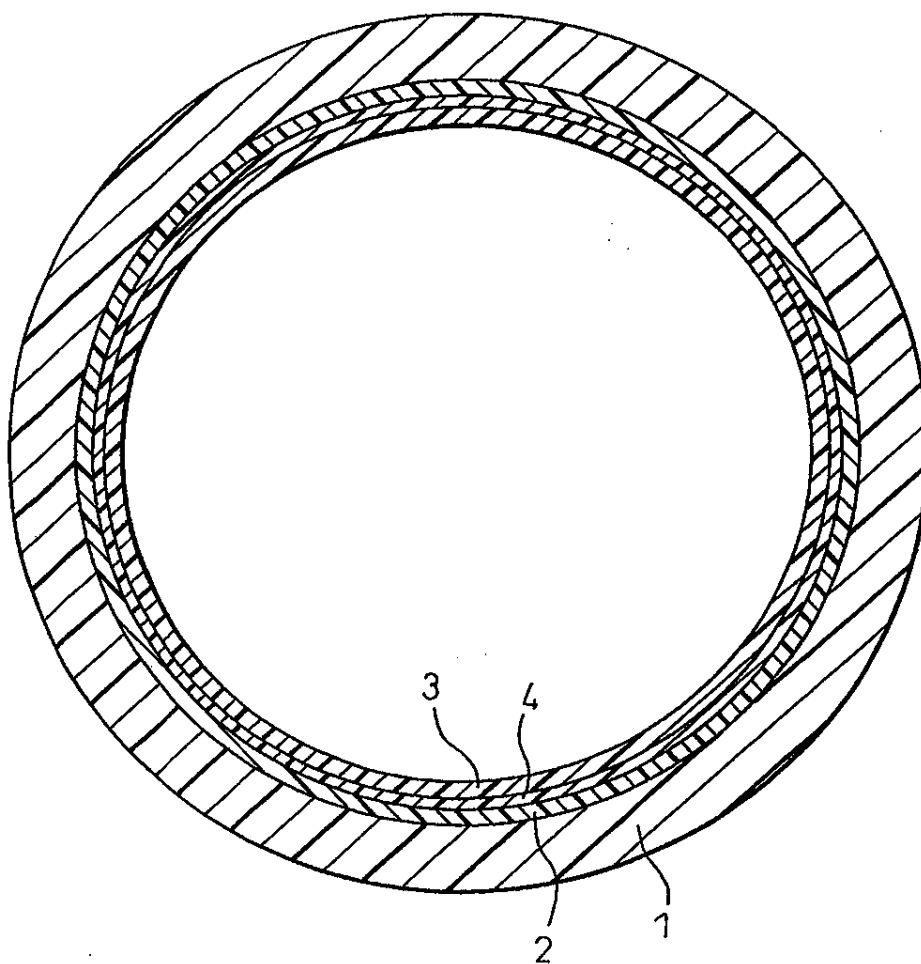
af

Fig. 1



Handwritten signature or initials.

Fig. 2



93/2

3/3

Fig. 3

