



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

(21) **PI0901316-4 A2**

(22) Data de Depósito: 03/03/2009
(43) Data da Publicação: 16/11/2010
(RPI 2080)



(51) *Int.Cl.:*
C09J 177/00

(54) Título: **COMPOSIÇÃO ADESIVA E ESTRUTURA
COMPREENDENDO PELO MENOS UMA CAMADA
DA DITA COMPOSIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2008 FR 0851379

(73) Titular(es): Arkema France

(72) Inventor(es): Fabrice Montezin, Thibaut Montanari, Vincent
Ferreiro

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADESIVA E ESTRUTURA COMPREENDENDO PELO MENOS UMA CAMADA DA DITA COMPOSIÇÃO A invenção trata-se de uma composição adesiva compreendendo - pelo menos uma poliamida chamada A apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado CA compreendido entre 4 e 8,5, vantajosamente entre 4 e 7; pelo menos uma poliamida chamada B apresentando uma temperatura de fusão superior ou igual a 180° e um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado CB compreendido entre 7 e 10, vantajosamente entre 7,5 e 9,5; - pelo menos uma poliamida chamada C apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado Cc compreendido entre 9 e 18, vantajosamente entre 10 e 18; pelo menos 50% em peso da referida composição formada de uma ou várias poliamidas escolhidas entre as poliamidas A, B e C, a média ponderada mássica das entalpias de fusão destas poliamidas na referida composição sendo pelo menos 25J/g (DSC), o número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio das poliamidas A, B e C respondendo além disso à inequação estrita a seguir: $CA \geq CB \geq Cc$, assim como estruturas multicamadas utilizando a referida composição.

COMPOSIÇÃO ADESIVA E ESTRUTURA COMPREENDENDO PELO MENOS UMA
CAMADA DA DITA COMPOSIÇÃO

A invenção se trata de uma composição adesiva, igualmente chamada ligante, sua utilização para a
5 realização de estruturas destinadas à transferência ou armazenamento de fluidos, tal como os combustíveis ou biocombustíveis.

A invenção trata-se mais particularmente dos tubos presentes em um motor. Estes tubos podem, por exemplo, ser
10 destinados ao transporte de combustíveis, especialmente do tanque até ao motor, ao circuito de resfriamento, ao sistema hidráulico, ou ainda destinado ao circuito de ar condicionado ou ao transporte de mistura de ureia e água. Estes tubos podem igualmente entrar em aplicações sob
15 chassis.

Por razões de segurança e preservação do ambiente, especialmente com a chegada de novos biocombustíveis, os construtores de automóveis impõem aos tubos previamente citados características mecânicas específicas, bem como as
20 características de permeabilidade muito fracas e boa resistência aos diferentes constituintes dos combustíveis, estas variáveis de acordo com o país (hidrocarbonetos, aditivos, álcoois como o metanol e o etanol, os álcoois podendo ser componentes majoritários em certos casos), de
25 boa resistência aos óleos de lubrificação do motor e aos outros produtos químicos suscetíveis de serem encontrados neste ambiente (ácido de baterias, líquidos de freio, líquidos de resfriamento, sais metálicos, tal como cloreto de cálcio ou de zinco).

30 As características dos contratos correntemente

requeridos pelos construtores de automóveis para que um tubo (ou que um material para a fabricação de um tubo, por exemplo) seja julgado satisfatório são cumulativamente os seguintes:

- 5 - boa e permanente adesão entre as camadas, se o tubo é um tubo multicamada, particularmente após ter sido exposto ao combustível;
- boa integridade das ligações (tubos+conexões) após circulação do combustível, ou seja não conduzindo a nenhum
- 10 vazamento;
- boa estabilidade dimensional do tubo, quando é utilizado com a gasolina;
- boa resistência aos choques a frio (cerca de -30°C a -40°C), de modo que o tubo não se quebre;
- 15 - bom comportamento ao calor (cerca de 150°C), de modo que o tubo não se deforme;
- boa resistência ao envelhecimento em meio oxidativo quente (por exemplo: ar quente do compartimento do motor, cerca de 100 a 150°C);
- 20 - boa resistência aos combustíveis e seus produtos de degradação e especialmente com altos teores de peróxido;
- muito baixa permeabilidade aos combustíveis, e mais particularmente boas propriedades barreira aos biocombustíveis, tanto para seus componentes polares (como
- 25 o etanol) quanto para seus componentes apolares (hidrocarboneto);
- boa flexibilidade do tubo para facilitar a montagem especialmente da tubulação de alimentação de combustível;
- boa resistência ao ZnCl_2 (por exemplo, no inverno,
- 30 quando as estradas estão salgadas, o exterior do tubo sendo

exposto a este ambiente).

Além disso, os tubos (materiais) procurados devem evitar os seguintes inconvenientes:

- se o tubo é um tubo multicamada, a delaminação das camadas, especialmente internas, especialmente durante a inserção de conexão (o que pode conduzir aos vazamentos);

- uma dilatação excessiva do tubo após envelhecimento nos sistemas gasolina/diesel (incluindo para os biodieseis ou biogasolinas), que pode conduzir aos vazamentos ou problemas de posicionamento sob o veículo.

Atualmente, existem dois tipos de tubos, os tubos monocamadas e multicamadas, ou seja, constituídos de uma ou várias camadas de polímero.

De maneira clássica, os tubos utilizados são fabricados por monoextrusão, trata-se de um tubo monocamada, ou por co-extrusão das diferentes camadas, trata-se de um tubo multicamada, de acordo com as técnicas habituais de transformação dos termoplásticos.

Para garantir uma boa estabilidade dimensional de um tubo multicamada, é essencial ter uma excelente adesão entre as diferentes camadas de polímeros formando o tubo. De maneira muito clássica, interpõe-se uma camada adesiva entre duas camadas poliméricas que, pela sua composição, não aderem ou não suficientemente entre elas, para responder aos contratos mencionados previamente.

De uma maneira mais geral, o problema a resolver é associar materiais de poliamidas com muitos carbonos, ou seja, cujo número médio de átomos de carbono (C) em relação ao átomo de nitrogênio (N) é superior ou igual a 9, que são materiais muito flexíveis e muito resistentes (em

particular em choque a frio, envelhecimento no ar quente, resistência ao cloreto de zinco), que constituirão geralmente a parte externa do tubo, associado aos materiais barreiras, ou seja, materiais pouco permeáveis aos líquidos, que constituirão a face interna do tubo e estarão às vezes em contato direto com os líquidos, tal como a gasolina ou outros fluidos previamente citados.

Estes materiais barreiras podem ser poliamidas com poucos carbonos, ou seja, cujo número médio de átomos de carbono (C) em relação ao átomo de nitrogênio (N) é inferior a 9, de preferência semicristalinas e de elevado ponto de fusão, mas também dos materiais barreiras não poliamidas, tais como o copolímero de etileno e de álcool vinílico (chamado EVOH a seguir), até mesmo os materiais fluorados funcionalizados, tais como polifluoreto de vinilideno (PVDF) funcionalizado, o copolímero de etileno e de tetrafluoroetileno (ETFE) funcionalizado, o copolímero de etileno, de tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno (EFEP) funcionalizado, o polisulfeto de fenileno (PPS) funcionalizado, o polinaftalato de butileno (PBN) funcionalizado.

De acordo com o presente pedido, o termo "poliamida" , igualmente chamado PA, visa:

- os homopolímeros,
- 25 - os copolímeros, ou copoliâmidas, à base de diferentes porções de amida, tal por exemplo, a copoliâmida 6/12 com as porções amida derivadas da lactama-6 e da lactama-12,
- as ligas de poliamidas, dado que a poliamida é o
- 30 constituente majoritário.

Existe também uma categoria de copoliamidas geralmente, que embora não preferida, faça parte do quadro da invenção. Trata-se das copoliamidas compreendendo não somente porções amidas (que serão majoritárias, onde deve-
5 se considerá-las como as copoliamidas geralmente), mas também as porções de natureza não amida, por exemplo as porções éteres. Os exemplos mais conhecidos são as PEBA ou poliéter-bloco-amida, e suas variantes copoliamida-éster-éter, copoliamida-éter, copoliamida éster. Entre essas,
10 cita-se PEBA-12 onde as porções poliamida são as mesmas que as da PA12, a PEBA-6.12 onde as porções poliamida são as mesmas que as da PA6.12.

Distinguem-se igualmente as homopoliamidas, copoliamidas e ligas pelo seu número de átomos de carbono
15 por átomo de nitrogênio, sabendo que há tanto átomos de nitrogênio quanto grupos amida (-CO-NH-).

Uma poliamida com muitos carbonos é uma poliamida com alta taxa de átomos de carbono (C) em relação ao átomo de nitrogênio (N). São as poliamidas com cerca de pelo menos 9
20 átomos de carbono por átomo de nitrogênio, tal por exemplo, a poliamida-9, a poliamida-12, a poliamida-11, a poliamida-10.10 (PA10.10), a copoliamida 12/10.T, a copoliamida 11/10.T, a poliamida-12.T, a poliamida-6.12 (PA6.12). T representa o ácido tereftálico.

25 A nomenclatura utilizada para definir as poliamidas é descrita na norma ISO 1874-1: 1992 "Plásticos - Materiais poliamidas (PA) para moldagem e extrusão - Parte 1: Designação", especialmente na página 3 (tabelas 1 e 2) e é bem conhecido profissional hábil.

30 Uma poliamida com poucos carbonos é uma poliamida com

baixa taxa de átomos de carbono (C) em relação ao átomo de nitrogênio (N). São as poliamidas com cerca de menos de 9 átomos de carbono por átomo de nitrogênio, tal por exemplo, a poliamida-6, a poliamida-6.6, a poliamida-4.6, a
 5 copoliamida-6.T/6.6, a copoliamida 6.I/6.6, a copoliamida 6.T/6.I/6.6, a poliamida 9.T. I representa o diácido isoftálico.

No caso de uma homopoliamida do tipo PA-X.Y, com X designando uma porção obtida a partir de uma diamina e Y designando uma porção obtida a partir de um diácido, o
 10 número de átomos de carbono por átomo de nitrogênio é a média dos números de átomos de carbono presentes na porção procedente da diamina X e na porção procedente do diácido Y. Assim a PA6.12 é uma PA com 9 átomos de carbono por
 15 átomo de nitrogênio, em outros termos uma PA em C9. A PA6.13 é uma C9.5. A PA-12.T está em C10, o T, isto é, o ácido tereftálico, estando em C8.

No caso das copoliamidas, o número de átomos de carbono por átomo de nitrogênio calcula-se de acordo com o
 20 mesmo princípio. O cálculo é realizado na proporção molar das diferentes porções amidas. Assim a coPA-6.T/6.6 60/40 em %mol está em C6,6: $60\% \times (6+8)/2 + 40\% \times (6+6)/2 = 6,6$. No caso de uma copoliamida tendo as porções do tipo não amida, o cálculo se efetua unicamente sobre a parte das porções
 25 amidas. Assim, por exemplo, a PEBA-12, que é um copolímero bloco de porções amida 12 e de porções éter, o número médio de átomo de carbono por átomo de nitrogênio será 12, como para a PA12; para a PEBA-6.12, será 9, como para a PA6.12.

Assim, as poliamidas com muitos carbonos como a
 30 poliamida PA12 ou 11 aderem dificilmente sobre um polímero

EVOH, sobre uma poliamida com poucos carbonos como a poliamida PA6, ou ainda sobre uma liga de poliamida PA6 e poliolefina (como, por exemplo, um Orgalloy® comercializado pela sociedade Arkema).

5 No entanto, observa-se que as estruturas de tubos atualmente propostas não são satisfatórias para uma utilização dedicada aos biocombustíveis, as exigências dos contratos dos construtores de automóveis mencionadas acima que não podem ser simultaneamente preenchidas.

10 Os biocombustíveis não são unicamente procedentes do petróleo, mas compreendem uma proporção de produtos polares, tais como os álcoois de origem vegetal, como o etanol ou o metanol, de pelo menos 3%. Esta taxa pode subir até a 85%, ou mesmo 95%.

15 Além disso, a temperatura de circulação do combustível tende a se elevar devido aos novos motores (mais confinados, operando a temperatura mais elevada).

Os ligantes à base de copoliamidas são conhecidos. O documento EP 1.162.061 (EMS-CHEMIE AG) descreve como
20 adesivo ou ligante, os materiais à base de uma ou várias copoliamidas, essas copoliamidas sendo constituídas de porções com poucos carbonos e porções com muitos carbonos. Por exemplo, a copoliamida 6/12 com as proporções bastante semelhantes de porções 6 e porções 12 é utilizada para
25 fazer aderir a PA12 sobre a PA6, a PA12 sobre o EVOH, a PA11 sobre a PA6 ou ainda a PA11 sobre o EVOH.

No entanto, foi constatado que tal composição adesiva à base de copoliamida(s) verá sua adesão cair fortemente no etanol quente ou ao contato prolongado nas misturas
30 polares/apolares como a biogasolina (etanol/gasolina à base

de hidrocarbonetos apolares) quente.

Todas estes ligantes, bem pouco cristalinos, apresentam o inconveniente de tender a dissolver-se e portanto perder sua integridade e sua coesão mecânica
5 nestes fluidos quentes. A adesão não é, conseqüentemente, mais assegurada. O problema é mais crítico quando a taxa de álcool na gasolina aumenta e quando a temperatura aumenta.

As composições adesivas não mais à base de copoliâmidas, pouco cristalinas, mas a base de misturas de
10 poliamidas mais cristalinas, se ligando por meio de um agente compatibilizante uma poliamida com muitos carbonos, tal como a PA12 a uma poliamida com poucos carbonos fortemente cristalina e/ou barreira, tal como a PA6 (por exemplo na EP1452307 e US6,555,243 da sociedade EMS-CHEMIE,
15 na US2004/0058111 da sociedade Saint-Gobain) conduzem aos níveis de adesão iniciais baixos e insuficientes.

Os ensaios foram realizados a partir de misturas de poliamidas cristalinas. Assim, foi realizada uma composição adesiva compreendendo 40% de PA6, 40% de PA12 e 20% de
20 compatibilizante tipo EPR funcionalizado (Exxelor VA1801). Esta composição é certamente mais resistente ao efeito de dissolução do biocombustível quente, mas a adesão reside a um nível baixo ou médio e insuficiente em relação aos resultados desejados. As conseqüências desta má adesão são
25 uma dilatação excessiva resultante do descolamento das camadas, bem como uma permeabilidade aos combustíveis tornar-se muito forte após imersão ou circulação dos combustíveis ao interior do tubo, a impermeabilidade não sendo mais mantida entre as camadas, e podendo conduzir aos
30 vazamentos na conexão.

Com base nesta constatação, tornou-se portanto necessário procurar uma composição adesiva capaz de oferecer uma adesão suficiente e permanente e permitindo obter tubos multicamadas respondendo aos contratos dos construtores de automóveis, em particular durante a utilização dos biocombustíveis.

A presente invenção visa portanto remediar aos inconvenientes destacados acima e propôr uma composição adesiva que seja eficiente em termo de adesão para permitir sua utilização nas estruturas multicamadas de tubos destinados à transferência e ao armazenamento de fluidos, especialmente dos combustíveis, que sejam combustíveis convencionais ou biocombustíveis e, mesmo para temperaturas de circulação de fluidos elevadas, essas temperaturas de circulação podendo ir de 40 a 150°C em função da composição do combustível: entre 60 e 90°C para gasolinas muito alcoólicas (por exemplo, para a "E85", gasolina com 85% de etanol, gasolina de referência no Brasil e Suécia) e entre 120 e 150°C para as gasolinas pouco ou não alcoólicas (gasolina sem chumbo, por exemplo).

Além disso, a composição adesiva de acordo com a invenção deve poder ser utilizada independentemente das camadas adjacentes formando a estrutura dos tubos considerados, e não unicamente com as camadas adjacentes à base de poliamida ou de EVOH, como no documento US 2004/0265527.

A presente invenção visa igualmente fornecer estruturas multicamadas utilizando uma composição adesiva que remedia aos inconvenientes citados acima.

A requerente resolveu o problema observando que a

combinação de, não 2, mas pelo menos 3 poliamidas semicristalinas, essas sendo diferentes e não miscíveis, de modo que desenvolve um alto poder de adesão e que esse pode durar mesmo após um contato prolongado com fluidos frios ou
5 quentes, esses fluidos podendo ser de natureza polar, apolar e sobretudo mista, tal como biocombustíveis.

De acordo com a invenção, a composição adesiva compreende:

- pelo menos uma poliamida chamada A apresentando um
10 número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_A compreendido entre 4 e 8,5, vantajosamente entre 4 e 7;

- pelo menos uma poliamida chamada B apresentando uma temperatura de fusão superior ou igual a 180°C e um número
15 médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_B compreendido entre 7 e 10, vantajosamente entre 7,5 e 9,5;

- pelo menos uma poliamida chamada C apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio
20 chamado C_C compreendido entre 9 e 18, vantajosamente entre 10 e 18;

- pelo menos 50% em peso da referida composição sendo formada de uma ou várias poliamidas escolhidas entre as poliamidas A, B e C,

25 - a média ponderada mássica das entalpias de fusão destas poliamidas na referida composição superior a 25J/g (DSC),

- o número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio das poliamidas A, B e C respondendo além disso,
30 à inequação estrita seguinte: $C_A < C_B < C_C$.

A expressão "pelo menos uma poliamida A" cobre obviamente uma mistura compreendendo duas, ou mais, das poliamidas A, tais como foram definidas acima.

É precisado que a expressão "compreendido entre" 5 utilizado nos parágrafos precedentes, mas igualmente na sequência da presente descrição, deve se entender como incluindo cada um dos limites mencionados.

De preferência, quando as poliamidas A, B e C são copoliamidas, então podem ser um copolímero estático (ou 10 aleatório) ou alternado (ou regular).

Esta composição adesiva apresenta a vantagem de ser universal, ou seja, de aderir sobre as camadas poliméricas habitualmente utilizadas na concepção dos tubos definidos acima, especialmente, as composições à base de poliamidas 15 com muitos carbonos, como a PA11, a PA12, por outro lado, as composições à base de poliamidas com poucos carbonos como a PA6, a PA6.6, as composições à base de EVOH ou ainda as ligas de poliamidas com poucos carbonos e poliolefinas.

Além disso, foi constatado que após o contato com as 20 gasolinas alcoólicas, como a gasolina denominada E50 compreendendo em massa 50% de etanol e 50% de gasolina aditivada (a gasolina podendo, por exemplo, ser do tipo L aditivada por 5% de água e 1% de metanol, de acordo com a norma do construtor Peugeot SA B31 5220, ou ser por 25 exemplo, do tipo "Fuel C", este último sendo uma mistura de iso-octano e tolueno em partes iguais), a adesão permanece superior as recomendações dos construtores de automóveis.

As diferenças entre os números médios de átomos de carbono por átomo de nitrogênio ($C_B - C_A$) e ($C_C - C_B$) podem ser 30 compreendidas entre 1 e 4, e de preferência entre 2 e 3.

A composição adesiva pode compreender:

- de 8 a 33% em peso de poliamida A em relação ao peso total das poliamidas presentes na referida composição, e de preferência 12 a 25%,

5 - de 34 a 84% em peso de poliamida B em relação ao peso total das poliamidas presentes na referida composição, e de preferência 50 a 76%,

10 - de 8 a 33% em peso de poliamida C em relação em relação ao peso total das poliamidas presentes na referida composição, e de preferência 12 a 25%.

A poliamida A possui uma relação entre o número de átomos de carbono sobre o número de átomos de nitrogênio chamado C_A compreendido entre 4 e 8,5 (limites incluídos), de preferência entre 4 e 7. Como indicado previamente, as
15 PA6, PA6.6, PA4.6, PA6.T/6.6, PA6.T/6.I/6.6 são os exemplos mais típicos. De preferência, a poliamida A é escolhida entre as poliamidas mais barreiras às gasolinas e as biogasolinas, tipicamente uma PA6, uma PA4.6 ou ainda uma PA6.6, mas a poliamida A pode igualmente ser uma poliamida
20 fortemente cristalina compreendendo porções aromáticas.

De preferência, a poliamida A tem uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (medida por DSC).

As entalpias de fusão das poliamidas presentes na composição de acordo com a invenção são medidas em
25 conformidade com a norma ISO 11357. Assim, a poliamida é submetida a um primeiro aquecimento de 20°C/min até uma temperatura de 280°C, depois a um resfriamento de 20°C/min até uma temperatura de 20°C, depois a um segundo aquecimento de 20°C/min até uma temperatura de 280°C, a
30 entalpia de fusão sendo medida durante esse segundo

aquecimento.

A poliamida A é escolhida de preferência entre as homopoliamidas. Se é uma copoliamida, deve de preferência conter pouco de copolímero para ser suficientemente
5 cristalina e apresentar uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (medida por DSC).

Além disso, a temperatura de fusão da poliamida A é de preferência superior ou igual a 210°C.

A poliamida B possui uma relação entre o número de
10 átomos de carbono sobre o número de átomos de nitrogênio chamada C_B compreendida entre 7 e 10 (limites incluídos), de preferência entre 7,5 e 9,5.

De preferência, a poliamida B tem uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (medida por DSC).

15 As PA6.10, PA6.12 e PA-6.14 são os exemplos mais típicos. A poliamida B é de preferência a PA6.10.

No caso onde a poliamida B é uma copoliamida constituída de duas porções amidas diferentes, prefere-se utilizar na composição de acordo com a invenção as
20 copoliamidas estatísticas (ou aleatórias) e/ou alternadas (ou regulares).

A poliamida C possui uma relação entre o número de átomos de carbono sobre o número de átomos de nitrogênio chamada C_C compreendida na faixa entre 9 e 18 (limites
25 incluídos), de preferência entre 10 e 18.

Como mencionado acima, as PA12, PA11, PA10.10, PA10.12 e PA6.18 são os exemplos mais típicos. Pode-se igualmente citar a PA12/10T, por exemplo, tendo uma proporção molar de porções 12 idêntica a de porções 10.T. Este tipo de
30 poliamida é tipicamente chamada de poliamida com muitos

carbonos.

De preferência, a poliamida C é escolhida entre PA12, PA11, PA10.10, PA10.12 e PA6.18.

De preferência, a poliamida C tem uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (medida por DSC).

A poliamida C é escolhida de preferência entre as homopoliamidas. Se é uma copoliamida, deve de preferência conter pouco copolímero para ser suficientemente cristalina e apresentar uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (medida por DSC).

A temperatura de fusão da poliamida C é de preferência inferior a 200°C.

De preferência, cada uma das poliamidas A, B e C permanece fortemente semicristalina, isto é, que cada poliamida A, B ou C apresenta uma entalpia de fusão de pelo menos 25 J/g. Também, no caso onde a poliamida A, B ou C é uma copoliamida, isso significa que a taxa de um dos comonômeros é suficientemente elevada, vantajosamente superior a 80%, de preferência superior a 90%.

As poliamidas A, B e C são, de preferência, poliamidas alifáticas.

A composição de acordo com a invenção presente, de preferência, uma força de escamação superior a 60 N/cm. O teste de adesão em questão é realizado sobre um tubo de 8mm de diâmetro e 1mm de espessura. Efetua-se a escamação de uma das camadas fazendo-lhe sofrer uma tração sob um ângulo de 90° e a uma velocidade de 50mm/min.

Assim, vantajosamente, a composição adesiva de acordo com a invenção apresenta uma força de aderência de pelo menos 60N/cm, quando situa-se entre uma camada de PA 12 e

uma camada de PA6 ou de EVOH, e de pelo menos 10N/cm, de preferência pelo menos 20 N/cm após uma permanência de 72h a 80°C em uma mistura de biogasolina tipo E50 (correspondendo a uma mistura compreendendo ao total 50% de etanol e 50% de gasolina aditivada (a gasolina podendo, por exemplo, ser do tipo L aditivada por 5% de água e 1% de metanol, de acordo com a norma do construtor Peugeot SA B31 5220, ou ser por exemplo, do tipo "Fuel C", este último sendo uma mistura de iso-octano e de tolueno com partes iguais), a adesão permanece a ser superior às recomendações dos construtores de automóveis.

Assim, este teste de adesão em condições difíceis (imersão em uma biogasolina durante uma duração longa e a temperatura elevada) é um dos efeitos requeridos para a resolução do problema técnico colocado.

Além disso, assim de garantir boas propriedades (flexibilidade, resistência ao rompimento, resistência à fratura, transparência, reologia, aptidão à transformação em tubo ou em filme, nucleação, cristalização, morfologia de liga, compatibilização, homogeneidade, constância, adesão) e, em particular, de boas propriedades de resistência aos choques e os choques após envelhecimento (especialmente envelhecimento oxidativo a elevada temperatura), é possível acrescentar à composição adesiva um compatibilizante modificante choque de natureza elastomérica e de preferência polar.

Assim, a composição pode compreender até 30% em peso, em relação ao peso total da composição, de um modificante choque constituído por um polímero não rígido apresentando um módulo de flexão inferior a 100 MPa medido de acordo com

a norma ISO 178.

Este polímero não rígido é, de preferência, o mais flexível possível e apresenta uma temperatura de transição vítrea Tg mais baixa possível, ou seja, inferior a 0°C.

5 Este modificante choque é se necessário funcionalizado quimicamente de forma a poder reagir com as poliamidas A, B e C e formar uma mistura compatível com elas.

De acordo com a invenção, o modificante choque é, de preferência, constituído de uma ou várias poliolefinas, uma
10 parte ou a totalidade destas tem uma função escolhida entre as funções de ácido carboxílico, anidrido carboxílico, epóxido e qualquer outra função suscetível de reagir quimicamente com as poliamidas, tipicamente com suas extremidades de cadeia amina (o caso do ácido carboxílico,
15 anidrido carboxílico) ou suas extremidades de cadeias ácidas (o caso do epóxido, em particular metacrilato de glicidila).

Por exemplo, a poliolefina é escolhida entre:

- um copolímero de etileno e propileno com caráter
20 elastomérico (EPR),
- um copolímero etileno-propileno-dieno com caráter elastomérico (EPDM) e
- um copolímero etileno (met)acrilato de alquila.

Entre os modificantes choque, cita-se o EPR enxertado
25 de anidrido tal como Exxelor VA1803 de Exxon, ou o copolímero de polietileno, acrilato de etila e anidrido maléico (coPE/EA/MAH) tal como o Lotader 4700 da sociedade Arkema.

A composição adesiva pode igualmente compreender até a
30 50% em peso, em relação ao peso total da composição, de um

polímero cristalino apresentando um módulo de flexão, medido de acordo com a norma ISO 178, superior a 300 MPa, vantajosamente a 800 MPa.

Este polímero cristalino é de preferência uma poliolefina rígida semicristalina, ou uma mistura poliolefinas rígidas semicristalinas, levando, na sua totalidade ou parcialmente, uma função escolhida entre as funções de ácido carboxílico, anidrido carboxílico e epóxido.

De preferência, a poliolefina, ou a mistura de poliolefinas, é escolhida entre os polietilenos de elevada densidade, os polipropilenos homopoliméricos ou ligeiramente copolimerizados.

Quando trata-se de uma poliolefina de taxa de cristalinidade elevada, pode ser por exemplo, um polietileno de elevada densidade chamado hdPE, um polietileno de elevada de densidade funcionalizado chamado hdPEf por um grupo reativo podendo reagir com uma das extremidades de cadeia (ou outras funções reativas) da poliamida, tipicamente esta função é uma função anidrido, ou um polipropileno (PP) de alta densidade, tipicamente um PP rígido, linear, do tipo homopolimérico ou muito ligeiramente copolimerizado.

A composição pode igualmente compreender até 20% em peso, em relação ao peso total da composição, de um plastificante.

A composição pode igualmente compreender até 50% em peso, em relação ao peso total da composição, de um aditivo escolhido entre as cargas antiestáticas, os nucleantes, os lubrificantes, os corantes, os pigmentos, os branqueadores,

os antioxidante e os estabilizantes.

Os estabilizantes usuais utilizados com os polímeros são os fenóis, os fosfitos, os absorventes de UV, estabilizantes do tipo HALS (Hindered Amine Light Stabiliser), os iodetos metálicos. Pode-se citar o Irganox 1010, 245, 1098, o Irgafos 168, o Tinuvin 312, o Iodeto P201 da sociedade Ciba.

A invenção trata-se da utilização da composição adesiva, tal como foi definida acima para a realização de estruturas destinadas à transferência e ao armazenamento de fluidos, em particular de um fluido escolhido entre um óleo, um líquido de freio, um líquido de resfriamento, uma solução de ureia, um hidrocarboneto, um diesel, uma gasolina, em particular uma gasolina compreendendo uma alta proporção de álcoois, tal como etanol.

A invenção trata-se igualmente de estruturas multicamadas.

Mais particularmente, a invenção trata-se de uma estrutura compreendendo pelo menos duas camadas, uma das duas camadas, dita camada adesiva ou ligante chamado (I), sendo formado de uma composição adesiva, tal como definido acima.

De acordo com um primeiro modo de realização da invenção, a segunda camada é uma camada dita camada barreira (II).

De acordo com uma primeira variante vantajosa da invenção, a camada barreira (II) pode ser formada por uma composição compreendendo os polímeros barreiras aos biocombustíveis, de preferência escolhidos entre o EVOH, a poliamida A e sua mistura.

Será referido à descrição previamente dada da poliamida A, que é uma poliamida com poucos carbonos.

Assim, em uma estrutura bicamada ou uma estrutura multicamada, a segunda camada pode compreender um material
5 barreira, podendo ser escolhido entre:

- seja uma composição compreendendo um copolímero de etileno e de vinilálcool (EVOH),

- seja as poliamidas com poucos carbonos, por exemplo poliamidas com poucos carbonos amorfas de elevada Tg (80-
10 200°C).

De acordo com uma segunda variante vantajosa da invenção, a camada barreira (II) pode ser formada por uma composição compreendendo uma poliamida A, tal como esclarecido acima, e um polímero cristalino apresentando um
15 módulo de flexão, medido de acordo com a norma ISO 178, superior a 300 MPa, vantajosamente 800 MPa.

De preferência, o polímero cristalino é uma poliolefina, ou uma mistura de poliolefinas, rígida(s) semicristalina(s), apresentando um módulo de flexão, medido
20 de acordo com a norma ISO 178, superior a 300 MPa, a poliolefina rígida tendo, em sua totalidade ou parcialmente, uma função escolhida entre as funções de ácido carboxílico, anidrido carboxílico e epóxido.

Por exemplo, a composição a seguir pode ser utilizada:
25 uma mistura composta de uma matriz de poliamida 6 de Mn (Massa molecular em número) 18000 (por exemplo, o Ultramid B3 da sociedade BASF), e 30% de hdPE (polietileno de elevada densidade) de densidade 0,96 e de índice de fluidez 0,3 (a 190°C sob 2,16kg), 7% de hdPE funcionalizado por
30 enxerto de 1% de anidrido maléico de índice de fluidez 1 (a

190°C sob 2,16kg), 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de anti-UV Tinuvin 312 da sociedade Ciba), todos somando 100%.

Outras composições são consideráveis para a realização da camada barreira (II).

De acordo com uma terceira variante vantajosa da invenção, pode-se igualmente considerar composições à base de polímeros, estes polímeros sendo de preferência funcionalizados pelo anidrido ou por uma outra função reativa com as extremidades de cadeia amina ou ácido. A título não limitativo, pode-se citar polímeros fluorados, tais como polifluoreto de vinilideno (PVDF), o copolímero de etileno e tetrafluoroetileno (ETFE), o copolímero de etileno, de tetrafluoroetileno e de hexafluoropropileno (EFEP), ou os polímeros não fluorados como o polisulfeto de fenileno (PS), o polinaftalato de butileno (PBN). Estes polímeros fluorados (PVDF, ETFE, EFEP) e não fluorados (PPS, PBN) serão de preferência funcionalizados.

As camadas adesivas (I) e barreira (II) das estruturas bicamada ou multicamada vem ser descritas apresentam uma excelente adesão entre elas, a adesão que não é deteriorada mesmo por uma permanência prolongada em uma gasolina compreendendo álcoois (biogasolina).

Já que esta camada barreira (II), nas suas três variantes descritas acima, é muito pouco permeável aos líquidos, e especialmente aos combustíveis, situa-se geralmente na extremidade da estrutura, em contato com os fluidos ou a um nível subjacente de uma camada em contato

com os fluidos.

De acordo com este modo de realização específico formado pela estrutura bicamada (I)/(II), a camada adesiva (I) pode apresentar propriedades resistentes. Pode então
5 constituir a camada externa ou suporte da estrutura bicamada (cf estruturas 44 e 49 da tabela do anexo 1).

De acordo com um segundo modo de realização da invenção, a estrutura compreende pelo menos uma terceira camada, dita camada resistente (III), a camada adesiva (I)
10 de acordo com a invenção disposta entre a referida camada resistente (III) e camada barreira (II) e aderindo a sua zona de contato respectiva.

Assim, a estrutura multicamada pode ser constituída de três camadas, na ordem sucessiva seguinte (estruturas 1 a
15 14 e 29, 30 e 41 a 43 da tabela do anexo 1):

- uma camada resistente (III) compreendendo os materiais resistentes, tal como foi definido abaixo,
- uma camada adesiva (I) compreendendo a composição adesiva de acordo com a invenção, e
- 20 - uma camada barreira (II) compreendendo os materiais barreiras, tais como foram definidos acima.

A camada resistente (III) pode ser formada de uma composição compreendendo a poliamida C, a poliamida C sendo uma poliamida com muitos carbonos, como esclarecido acima.
25 De fato, a poliamida C oferece notáveis propriedades como uma notável longevidade, especialmente uma notável resistência ao envelhecimento e a degradação nos meios agressivos, úmidos e oxidantes, como por exemplo, uma resistência no ar quente ou nos produtos químicos quentes.
30 A poliamida C possui uma grande resistência à rachadura por

estresse, ao cloreto de zinco e aos produtos químicos em geral. A poliamida C tem igualmente uma boa estabilidade dimensional em meios de umidade variável. É igualmente resistente aos choques.

5 De preferência, a poliamida C é escolhida entre a PA11, a PA12, a PA10.10, a PA10.12, a PA12/10.T e suas misturas.

A camada resistente (III) compreendendo a poliamida C definida acima pode igualmente ser escolhida para
10 constituir a camada suporte ou externa da estrutura multicamada.

Sobre a base destes três tipos de camadas, resistente (III), adesivo (I) e barreira (II), é possível elaborar em numerosas estruturas podendo compreender até 6 camadas, a
15 partir de camadas suplementares barreiras, adesivas ou resistentes (Estruturas 26 e 38).

É possível, de acordo com um terceiro modo de realização da invenção, utilizar duas camadas de materiais barreiras, como por exemplo, uma camada de um copolímero de
20 etileno e de vinilálcool (EVOH) e uma camada de uma poliamida com poucos carbonos (poliamida A) associada poliolefina particular, a associação dessas duas camadas barreiras apresentam propriedades sinérgicas (estruturas 15 a 20 e 28).

25 De acordo com um quarto modo de realização da invenção, a estrutura compreende, em ordem:

- . uma terceira camada, dita camada resistente (III),
- . a camada adesiva (I) compreendendo a composição adesiva de acordo com a invenção,
- 30 . uma segunda camada, dita camada barreira (II),

. uma quarta camada (IV),
as camadas aderentes entre elas pela sua zona de contato respectiva.

De preferência, a estrutura pode compreender as
5 camadas sucessivas a seguir:

. uma terceira camada resistente (III) formada de uma composição compreendendo a poliamida C,

. a camada adesiva (I) compreendendo a composição adesiva de acordo com a invenção,

10 . uma segunda camada barreira (II) formada de uma composição compreendendo o EVOH, e

. uma quarta camada formada de uma composição compreendendo a poliamida A.

Quando a estrutura compreende uma camada barreira (II)
15 e/ou a quarta camada (IV) constituída de poliamida A, então, essa camada compreende pelo menos uma poliolefina, ou uma mistura de poliolefinas, rígida(s) semicristalina(s), apresentando um módulo de flexão, medido de acordo com a norma ISO 178, superior a 300 MPa.

20 Este tipo de estrutura apresenta a vantagem de um efeito barreira particularmente elevado em relação à biogasolina tendo teores de etanol minoritários.

É igualmente possível, de acordo com um quinto modo de realização da invenção, reforçar a parte externa da
25 estrutura inserindo, entre a camada adesiva (I) e a primeira camada resistente (III), uma segunda camada resistente, tal como foi definido acima, por exemplo uma camada resistente apresentando uma resistência aos choques melhorada, a referida segunda camada resistente aderindo às
30 camadas adjacentes sobre sua zona de contato respectiva.

(estrutura 27).

Além disso, revela-se que a camada adesiva (I) pode apresentar igualmente as propriedades de um material barreira. Portanto, é possível, de acordo com um sexto modo
5 de realização da invenção, posicionar-la a uma extremidade da estrutura e em contato com os fluidos, e

- em uma estrutura bicamada em associação com uma camada resistente (estrutura 31),

- em uma estrutura tricamada (estruturas 46 a 48 e
10 50), ou ainda

- em uma estrutura tetracamada (estrutura 21).

De acordo com um sétimo modo de realização da invenção, é igualmente possível considerar a estrutura a seguir compreendendo as 5 camadas sucessivas a seguir:

- 15 - camada resistente (III),
- camada adesiva (I),
- camada barreira (II),
- camada adesiva (I),
- camada barreira (II),

20 as camadas aderem entre elas pela sua zona de contato respectivo (estrutura 40).

De acordo com um oitavo modo de realização da invenção, a camada resistente (III) pode igualmente reencontrar-se cada uma das extremidades da estrutura.

25 Estas estruturas apresentam um melhor comportamento ao ZnCl_2 e aos meios peroxidados (gasolina ou gasóleo rançoso). Estas estruturas apresentam igualmente a vantagem de ter melhores desempenhos em resistência choque. Por exemplo, esta estrutura pode ser uma estrutura tricamada
30 (estrutura 32), conduzindo assim às estruturas simétricas.

De acordo com um nono modo de realização da invenção, é possível realizar as estruturas simétricas, compreendendo por exemplo, a sucessão das camadas seguintes:

- uma camada resistente (III)
- 5 - uma camada adesiva (I) de acordo com 1' invenção,
- uma camada barreira (II)
- uma segunda camada adesiva (I)
- uma segunda camada resistente (III).

As camadas aderem entre elas pela sua zona de contato
10 respectiva (estruturas 22 a 25, 33 a 37 e 39).

De preferência, a estrutura compreende as cinco camadas sucessivas seguintes:

- uma camada resistente (III) formada de uma composição compreendendo a poliamida C,
- 15 - a camada adesiva chamada (I),
- uma camada barreira (II) formada de uma composição compreendendo EVOH,
- outra camada adesiva (I), e
- uma camada resistente (III) formada de uma
20 composição compreendendo a poliamida C,

as camadas aderem entre elas pela sua zona de contato respectiva.

A espessura da camada adesiva (I) é compreendida vantajosamente entre 25 e 1000 μm , e de preferência entre
25 25 e 150 μm , quando tem uma função de ligante.

As estruturas descritas acima podem apresentar-se sob a forma de um tubo, de um recipiente, de um filme ou de uma placa.

Quando estas estruturas apresentam-se sob a forma de
30 um tubo, podem ser utilizadas para o transporte de fluidos,

tais como líquidos polares e/ou apolares, como por exemplo, um óleo, um líquido de freio, uma solução de ureia, um líquido de resfriamento a base de glicol, combustíveis polares ou apolares, diesel, biodiesel, ou seja de 5 hidrocarbonetos apolares e ésteres, em particular de gasolina, particularmente de biogolina, ou seja de hidrocarbonetos apolares e álcool, tais como o etanol e o metanol.

Tais estruturas são particularmente vantajosas para o 10 transporte de gasolina, de biogolina, biodiesel e de líquido de resfriamento, classicamente à base de glicol, e de mistura de ureia e água.

Os exemplos seguintes servem para ilustrar a invenção sem contudo, apresentar um caráter limitativo.

15 EXEMPLOS

Salvo menção contrária, os exemplos apresentam-se sob a forma de tubos apresentando um diâmetro externo de 8 mm com um diâmetro interno de 6 mm, seja uma espessura de 1 mm. Estas dimensões são características das dimensões de 20 tubos que encontram-se no domínio de automóvel.

Estes tubos foram fabricados por extrusão ou co-extrusão de acordo com os processos clássicos de obtenção de tubo.

Nos anexos adicionados, nc significa não comunicado.

25 1/ Exemplos comparativos

1.1 Estruturas dos contra-exemplos

As estruturas a seguir representativas da técnica anterior foram realizadas e testadas:

1	PA11Cu	Ligante coPA	PA6Oy	
2	PA11Cu	Ligante PPg	PA6Oy	

3	PA11Cu	Ligante PA610 + PA6	PA6Oy	
4	PA11Cu	Ligante PA612 + PA6	PA6Oy	
5	PA11Cu	Ligante PA610 + PA12	PA6Oy	
6	PA11Cu	Ligante PA6 + PA12 + imod	PA6Oy	
7	PA11Cu	PA612	PA6Oy	
8	PA11Cu	PA610	PA6Oy	
9	PA11Cu	Ligante PA610 + PA6 + imod	PA6Oy	
10	PA11Cu	Ligante PA610 + PA12	EVOH	PA6OyE
11	PA11Cu	PA612	EVOH	PA6OyE
12	PA11Cu	PA610	EVOH	PA6OyE
13	PA11Cu	Ligante coPA	EVOH	PA6OyE
14	PA11Cu	PA6a		
15	PA11Cu	PA610		
16	PA11Cu			
17	PA6a			
18	PPAa			
19	EVOH			
20	PVDFf			
21	PA11Cu	PA6a		
22	PA11Cu	EVOH	PA11Cu	
23	PA12-TL			
24	PA12-TL	PPAa		
25	PA12-TL	PPAb		

Cada linha define uma estrutura mono (estruturas 16 a 19) ou multicamada, cujos materiais de cada uma destas camadas são incluídos nas colunas. Por exemplo, a estrutura definida na linha 8 é uma estrutura tricamada compreendendo

sucessivamente o empilhamento de uma camada de PA11Cu, sobre uma camada de PA610, ela mesma em contato sobre uma camada de PA60y. O significado dos materiais utilizados para realizar estas estruturas figura a seguir.

5 1.2 Avaliação e resultados das estruturas dos contra-exemplos

Os resultados das estruturas dos contra-exemplos são apresentados na tabela do anexo 3.

Os significados das medidas relatadas na tabela estão
10 a seguir:

Coluna 1: Medida da força de adesão expressa em N/cm.

Traduz-se pela medida da força de escamação, expressa em N/cm, e medida sobre o tubo de 8mm de diâmetro e de 1mm de espessura sofrendo um acondicionamento de 15 dias com
15 50% de umidade relativa a 23°C.

O valor dado refere-se à interface mais baixa, isto é, o menos aderente a multicamada, onde há maior risco de descolamento. Efetua-se a escamação à interface fazendo sofrer a uma das partes uma tração sob um ângulo de 90° e à
20 uma velocidade de 50mm/min de acordo com o método a seguir.

Retira-se por corte uma tira de tubo de 9mm de largura. Esta tira permanece portanto na forma de telha e possui sempre todas as camadas do tubo original. Começa-se a separação das duas camadas da interface, que deseja-se
25 avaliar com a ajuda de uma faca. Coloca-se cada uma das camadas assim separadas nos fixadores de uma máquina de tração. Efetua-se a escamação tracionando estas 2 camadas de um lado ao outro a 180 graus e tem uma velocidade de 50 mm/min. A tira, e portanto a interface, é quanto a ela
30 mantida a 90 graus em relação à direção de tração.

Os critérios de apreciação consideram e são:

TB = muito bom, > 80

B = bom, entre 80 e > 60

AB = suficiente bom (aceitável), entre 60 e > 30

5 M = ruim, entre 30 e 10

TM < 10 = muito ruim

Coluna 2: Medida da força de adesão expressa em N/cm

Mesmo teste para a coluna 1, exceto que o interior do tubo foi preenchido por uma biogasolina E50 à 80°C durante
10 200h. A biogasolina E50 é uma mistura compreendendo ao total 50% de etanol, 44% de gasolina L, 5% de água e 1% de Metanol de acordo com a norma B31 5220 da sociedade Peugeot SA, a gasolina dita "L" sendo da gasolina sem chumbo de referência da norma Euro, referenciado sob o código E-H-
15 003. Estas condições de teste são muito mais severas que as precedentes. Os critérios de apreciação consideram e são:

TB = muito bom, > 40

B = bom, > 30 a ≤ 40

AB = suficiente bom (aceitável), $> a \leq 30$

20 M = ruim, $> a \leq 20$

TM = muito ruim, ≤ 10 .

Coluna 3: Estimativa qualitativa do choque ao frio
sobre a faixa de temperatura, após os resultados das colunas 4, 5 e 6.

25 Escala de valores qualitativos

TB = muito bom

B+= bom a muito bom (B++ entre B+ e TB)

B = bom

AB+ = suficiente bom a bom,

30 AB = suficiente bom (aceitável)

M = ruim/insuficiente

TM = muito ruim.

Coluna 4: Resistência ao choque a -30°C.

Trata-se de um teste de choque de acordo com o
5 protocolo PSA (sociedade Peugeot SA) de acordo com a norma
B21 5540. O tubo é choque de acordo com este protocolo de
teste a -30°C. Aumenta-se a percentagem de fratura (melhor
se baixo).

Coluna 5: Resistência ao choque a -40°C

10 Trata-se de um teste de choque de acordo com o
protocolo VW (sociedade Volkswagen) de acordo com a norma
TL 52435. O tubo é posto em choque de acordo com este
protocolo de teste a -40°C. Aumenta-se a percentagem de
fratura.

15 Coluna 6: Resistência ao choque a -60°C

Trata-se do mesmo teste que precedente, mas realizado
a -60°C.

Coluna 7: envelhecimento oxidativo

Trata-se da resistência do tubo multicamada ao
20 envelhecimento oxidativo no ar quente. O tubo é posto no
envelhecer no ar a 150°C, seguidamente é posto em choque
com um choque de acordo com a norma DIN 73378, este choque
sendo realizado a -40°C, indica a meia-vida (em hora)
correspondendo ao tempo ao final do qual 50% dos tubos
25 testados quebram-se. Um comentário qualitativo acompanha
este valor.

Coluna 8 e 9: Desempenho do efeito barreira

A coluna 8 é uma apreciação qualitativa do efeito
barreira, este último sendo quantificado (coluna 9) por uma
30 medida de permeação. O efeito barreira é descrito

qualitativa e quantitativamente por uma medida de permeação. Mais a permeabilidade ou permeação é baixa, melhor é o desempenho barreira. Trata-se de uma medida da permeação dinâmica (norma PSA B31 5210) no combustível CE10 a 40°C em g.mm/m²/24h. O combustível CE10 compreende 10% de etanol e 90% de gasolina de referência "fluido C", que é uma mistura de iso-octano e de tolueno em quantidade idêntica. O combustível circula ao interior do tubo, ao exterior, há o ar.

10 Coluna 10: Resistência ao cloreto de zinco (face interna do tubo e lado conectado onde o tubo é cortado).

A medida da resistência ao cloreto de zinco é efetuada de acordo com a norma SAE J2260. Os tubos, previamente curvados com um raio de curvatura de 40mm, são imersos em uma solução a 50% de ZnCl₂. Nota-se o tempo ao final do qual aparecem fissuras ou a primeira fratura.

Os critérios de apreciação são os seguintes.

TB = muito bom, corresponde a um tempo $\geq$ 1500h

B = muito bom, corresponde a um tempo $\geq$ 800h

20 AB = bastante bom, corresponde a um tempo $\geq$ 400h

M = ruim, corresponde a um tempo $\leq$ 100h

TM = muito ruim, corresponde a um tempo $\leq$ 1h.

Coluna 11: Estimativa qualitativa e quantitativa da flexibilidade do tubo multicamada.

25 Uma boa flexibilidade é vantajosa para a montagem sobre o veículo. Por boa flexibilidade, entende-se um módulo de flexão com menos de 1000 MPa medido de acordo com a norma ISO178.

TB = 300-500 MPa

30 B+ = 500-700 MPa

B = 700-900 MPa

AB = 900-1200 MPa

M = 1500-2000 MPa

TM = > 2000 MPa.

- 5 As estruturas dos contra-exemplos ilustram que seja a adesão é insuficiente, seja a adesão após imersão em biocombustível é insuficiente, seja o envelhecimento, seja o choque não responde aos critérios procurados. Para o contra-exemplo 23, a adesão não é medida, pois a estrutura
- 10 é mono-camada.

2/ Exemplos de composição adesiva de acordo com a invenção

- As composições de acordo com a invenção a seguir foram preparadas. As quantidades de produtos são expressadas % em
- 15 peso em relação ao peso total da composição.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PA6.10	45	53	-	-	53,3	-	64	28	69
PA6.12	-	-	53	-	-	53,3	-	-	-
PA6.14	-	-	-	53	-	-	-	-	-
PA6	18	18	18	18	18	18	18	18	10
PA12	18	18	18	18	18	18	18	18	10
CoPE/EA /MAH Lotader	10	10	10	10	10	-	-	-	10
EPR1	-	-	-	-	-	10	-	-	-
hdPEf	-	-	-	-	-	-	-	10	-
hdPE	-	-	-	-	-	-	-	25	-
Plasti- ficante	8	-	-	-	-	-	-	-	-
Stabl	1	1	1	1	-	-	-	1	1

StabCu	-	-	-	-	0,7	0,7	-	-	-
ΔH_f (J/g)	61	61	65	64	61	65	61	62	61
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PA6.10	12	12	12	-	-		-	-	-
PA6.12	-	-	-	12	12	45	12	12	18
PA6f	-	-	41	41	41,3	-	-	-	-
PA6	24	24	-	-	-	-	-	-	-
PA12		45	24	24	24	18	24	24	24
CoPE/EA/M AH Lotader	10	10	10	10	-	-	-	-	-
PA11	45	-	-	-	-	-	-	-	-
EPR1	-	-	-	-	10	10	10	10	10
PPA	-	-	-	-	-	18	53	-	-
MXD6	-	-	-	-	-	-	-	53	-
amPASA	-	-	-	-	-	-	-	-	47
Plasti- ficante	8	8	12	12	12	8	-	-	-
Stab1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
StabCu	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-
ΔH_f (J/k)	56	57	63	64	64	57	44	52	29

As entalpias de fusão medidas (ΔH_f (J/g)) e relatadas nos tabelas acima (correspondem à média ponderada mássica das entalpias de fusão das poliamidas presentes nas composições. São medidas por DSC (Differential Scanning

5 Calorimetry) tal como foi definido acima.

As composições adesivas 1 a 18 são preparadas de

acordo com o método usual do hábil da técnica, por composição, isto é, que são misturadas ao estado fundido em uma extrusora, tipicamente uma extrusora duplo-parafuso do tipo Werner & Pfleiderer.

5 Estas composições adesivas podem ser destinadas a constituir uma camada adesiva nas estruturas multicamadas, tais como as dos exemplos que figuram no ANEXO 1.

Existe uma variante a este método. Consiste em utilizar a composição adesiva de acordo com a invenção, como aditivo em uma camada de matéria não adesiva. Para
10 isso, após ter preparado classicamente por composição uma composição adesiva, mistura-se a referida composição adesiva em quantidade desejada com uma composição não adesiva, que constitui uma das camadas não adesivas da
15 estrutura multicamada. Esta mistura realizada ao estado sólido combinando as duas composições chama-se "dry-blend" na língua inglesa.

Esta técnica permite conferir a uma camada não adesiva a adesão procurada. Esta técnica apresenta a vantagem de
20 diminuir o número de camadas necessárias para a estrutura multicamada.

Esta técnica ("dry-blend") pode conduzir a uma composição adesiva de acordo com a invenção, na medida, onde as características da composição de acordo com a
25 invenção antes de mistura são conservadas após mistura.

As composições a seguir são obtidas a partir de uma mistura "dry-blend" e são após mistura as composições de acordo com a invenção:

Composição nº19:

30 PA12-TL + 20% da composição adesiva nº1 (base PA610)

Composição nº20:

PA12-TL + 20% da composição adesiva nº13 (base PA6)

Composição nº21

PA6a + 20% da composição adesiva nº1 (base PA610)

5 Composição nº22

PPAa + 20% da composição adesiva nº1 (base PA610)

Composição nº23

PPAa + 20% da composição adesiva nº11 (base PA12)

10 Todos estes exemplos de composições obtidas pela técnica de "dry-blend" são composições compreendendo pelo menos 3 poliamidas em C_A, C_B, C_C, adequadamente diferentes e respondendo aos critérios da invenção.

3/ Avaliação e resultados das composições adesivas de acordo com a invenção 1 a 18.

15 As composições 1 a 18 definidas na tabela acima sofreram o teste de desempenho em choque descrito acima para as colunas 3 a 6 do anexo 3 dos testes efetuados para as estruturas dos contra-exemplos.

20 Para algumas destas composições, o módulo de flexão é medido bom como o MFI.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Performance									
em choque	B	TB	TB	TB	TB	TB	AB	B	nc
PSA-30°C	0	0	0	0	0	0	10	0	nc
VW-40°C	76,6	43,3	60	20	38	10	100	80	nc
VW-60°C	100	100	100	100	100	100	100	100	Nc
Módulo de flexão	350	810	830	740	815	800	nc	1100	960

MFI 235°C									
5kg	2	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	nc	2,8	0,4
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Performance									
em choc	TB	B	B	B	B	AB	nc	nc	nc
PSA-30°C	0	0	0	0	0	0	nc	nc	nc
VW-40°C	0	33	47	53	40	80	nc	nc	nc
VW-60°C	30	100	100	100	100	100	nc	nc	nc
Módulo de flexão	300	350	340	350	335	680	1500	1600	1450
MFI 235°C						nc	-	-	
5kg	8	2	15	14	17				2,5
MFI 275°C	-	-	-	-	-	-	-	5	
5kg									-
MFI 300°C	-	-	-	-	-	-	12	-	
5kg									-

Para estes exemplos de composição 1 a 18, as propriedades descritas respondem às mesmas definições que para as tabelas no Anexo 2 e Anexo 3.

5/ Exemplos de estruturas multicamadas

- 5 Os exemplos de estruturas multicamadas de acordo com a invenção são reunidos na tabela do Anexo 1.

Os resultados das estruturas multicamadas de acordo com a invenção figurando na tabela do anexo 1 são relatados na tabela do anexo 2, os resultados relatados nas colunas correspondem às medidas definidas acima com a coluna 12 suplementar.

Coluna 12: caráter antiestático

Esta coluna indica o caráter antiestático sobre a face interna do tubo multicamada. O caráter antiestático às vezes é requerido nos contratos de certos países. Este
5 caráter corresponde classicamente a um valor de resistividade superficial inferior ou igual a 10^6 ohm. Este caráter pode portanto ser uma vantagem suplementar em certos casos.

Os componentes das estruturas utilizadas nos exemplos
10 tem os significados a seguir:

PA6.10 significando Poliamida 6.10 de Mn (massa molecular em número) 30000 e tendo um excedente de extremidade de cadeia amina NH_2 em relação à extremidade de cadeia COOH , a concentração em extremidade de cadeia NH_2
15 sendo de 45 $\mu\text{eq/g}$. Sua temperatura de fusão é de 223°C e sua entalpia de fusão é de 61 kJ/kg.

PA6.12 significando Poliamida 6.12 de Mn (massa molecular em número) 29000 e tendo um excedente de extremidade de cadeia amina NH_2 em relação à extremidade de
20 cadeia COOH , a concentração em extremidade de cadeia NH_2 sendo de 47 $\mu\text{eq/g}$. Sua temperatura de fusão é de 218°C e a sua entalpia de fusão é de 67 kJ/kg.

PA6.14 significando Poliamida 6.14 de Mn (massa molecular em número) 30000 e tendo um excedente de
25 extremidade de cadeia amina NH_2 em relação à extremidade de cadeia COOH , a concentração em extremidade de cadeia NH_2 sendo de 45 $\mu\text{eq/g}$. A sua temperatura de fusão é de 202°C e a sua entalpia de fusão é de 66 kJ/kg.

PA6. significando Poliamida 6 de Mn (massa molecular
30 em número) 28000. Sua temperatura de fusão é de 220°C e a

sua entalpia de fusão é de 68 kJ/kg.

PA6f significa Poliamida 6 de Mn (massa molecular em número) 18000. Sua temperatura de fusão é de 220°C.

5 PA12. significando Poliamida 12 de Mn (massa molecular em número) 35000. Sua temperatura de fusão é de 178°C e a sua entalpia de fusão é de 54 kJ/kg.

PA11. significando Poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000. Sua temperatura de fusão é de 190°C e a sua entalpia de fusão é de 56 kJ/kg.

10 PA11Cu designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 5% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 6% modificante choque tipo etileno/acrilato de etila/anidrido em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg),
15 e de 0,5% de estabilizador a base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 185°C.

PA1210T-Cu désigne un coPA12/10.T, isto é, uma copoliamida 12 com 50% em mol de 10.T, 10.T correspondendo
20 à diamina linear em C10 e T ao ácido tereftálico, esse copolímero de Mn 20000, esse copolímero estabilizado por 0,5% de estabilizante a base de iodeto de cobre e de potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba).

PA1010Cu designa uma composição à base de poliamida
25 10.10 de Mn (massa molecular em número) 33000, contendo 10,5% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), e 12% de EPR funcionalizado anidrido Exxelor VA1801 (sociedade Exxon), e de 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade
30 Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 196°C.

PA11-TL designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 5% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 6% de modificante choque tipo etileno/acrilato de etila/anidrido em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg), e de 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 185°C.

PA12-TL designa uma composição à base de poliamida 12 de Mn (massa molecular em número) 35000, contendo 6% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), e 6% de EPR funcionalizado anidrido Exxelor VA1801 (sociedade Exxon), e de 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 175°C.

PA6a designa uma composição à base de poliamida 6 de Mn (massa molecular em número) 28000, contendo 10% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 12% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon) e de 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 215°C.

PA 6pl designa uma composição à base de poliamida 6 de Mn (massa molecular em número) 18000, contendo 12% de

plastificante BBSA e 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A
5 temperatura de fusão desta composição é de 215°C.

PA6Oy designa uma liga composta de uma matriz em poliamida 6 de Mn 18000 (por exemplo, o Ultramid B3 da sociedade BASF), e 30% de hdPE (polietileno de elevada de densidade) de densidade 0,96 e de índice de fluidez 0,3 (a
10 190°C sob 2,16kg), 7% de hdPE funcionalizado por enxerto de 1% de anidrido maléico de índice de fluidez 1 (a 190°C sob 2,16kg), 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV
15 Tinuvin 312 sociedade do Ciba), tudo somando 100%. A temperatura de fusão desta composição é de 220°C.

PA6OyE. designa uma liga composta de uma matriz de poliamida 6 de Mn 18000 (por exemplo, o Ultramid B3 da sociedade BASF), e 25% de hdPE (polietileno de elevada de densidade) de densidade 0,96 e índice de fluidez 0,3 (a
20 190°C sob 2,16kg), de 10% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon), de 8% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba), tudo somando 100%. A temperatura de fusão desta
25 composição é de 220°.

PA11Choc-TL. designa uma composição à base de
30 poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000,

contendo 20% modificante choque tipo etileno/acrilato de etila/anidrido em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg), e de 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade
5 Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 190°C.

PA11-C designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 10% de
10 plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 22% de negro de carbono Ensaco 200, e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A
15 temperatura de fusão desta composição é de 185°C.

PA1210T-TL designa uma coPA12/10.T, isto é, uma copoliamida 12 com 50% em mol de 10.T, 10.T correspondendo à diamina linear C10 e T ao ácido tereftálico, este copolímero de Mn 20000, este copolímero estabilizado por
20 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA11Choc designa uma composição à base de poliamida 11
25 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 20% modificante choque tipo etileno/acrilato de etila/anidrido em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg), e 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba). A
30 temperatura de fusão desta composição é de 190°C.

PA 11pl designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 35000, contendo 12% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida) e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 185°C.

PA12-Cu. designa uma composição à base de poliamida 12 de Mn (massa molecular em número) 35000, contendo 6% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), e 6% de EPR funcionalizado anidrido Exxelor VA1801 (sociedade Exxon), e de 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 175°C.

MXD.6 significa a Poliamida do tipo MXD.6, MXD designando a m-xilileno diamina, Mn 25000, temperatura de fusão 237°C e entalpia de fusão de 46 kJ/kg. Este tipo de poliamida por exemplo é comercializada pela sociedade Mitsubishi sob o nome de MX Nilons.

MXD6hi designa uma composição à base de copoliamida do tipo MXD.6 e modificante choque, comercializado sob o nome de Ixef BXT-2000 pela sociedade Solvay. A sua temperatura de fusão é de 237°C.

PPA significa poliftalamida do tipo copoliamida 6.T/6 em proporção mássica de 71 e 29%, de Mn 13500, em outro comercializada sob o nome de Ultramid TKR4351 pela sociedade BASF. A sua temperatura de fusão é de 295°C e a sua entalpia de fusão é de 34 kJ/kg.

PPAa. designa uma composição à base de poliftalamida

do tipo coPA6.T/6.I/6.6 Amodel EXT1800 da sociedade Solvay. A temperatura de fusão desta composição é de 310°C.

5 PPAb. designa uma composição à base de poliftalamida do tipo copoliamida 6.T/6 Ultramid TKR4351 da sociedade BASF, e 25% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon), e de 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 295°C.

10 amPASA significa poliftalamida do tipo copoliamida coPA6.I/6.T, a 70% em massa de porção 6.I, e de Mn 14000. Este produto é amorfo, a sua temperatura de transição vítrea Tg é de 125°C.

15 amPASAA designa uma composição à base de poliftalamida do tipo copoliamida coPA6.I/6.T, a 70% em massa de porção 6.I, e de 25% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon), e de 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba). A temperatura de transição vítrea desta composição amorfa é de 115°C.

20 coPE/EA/MAH. significando copolímero de etileno, de acrilato de etila e de anidrido maléico em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg) utilizado como modificante choque. O seu módulo de flexão é de 30 MPa cerca de de acordo com a norma ISO178.

25 EPR1. designando um copolímero de etileno e propileno de caráter elastomérico funcionalizado por um grupo reativo a função anidrido (a 0,5-1% em massa), MFI 9 (a 230°C, sob) 10kg, do tipo Exxellor VA1801 da sociedade Exxon utilizado como modificante choque. O seu módulo de flexão é de 10 MPa
30 cerca de de acordo com a norma ISO178.

hdPE designando um polietileno de elevada densidade de densidade 0,962, temperatura de fusão de 136°C, de MFI a 190°C sob 2,16 Kg de 0,6.

5 hdPEf designando um polietileno elevada densidade funcionalizado por um grupo reativo podendo reagir com um da extremidade de cadeias (ou outras funções reativas) da poliamida de densidade 0,960, temperatura de fusão de 134°C, de MFI a 190°C sob 2,16 Kg de 2.

10 Stabl. designando uma mistura de estabilizantes orgânicos constituída de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes e 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba.

15 StabCu. designando uma mistura de estabilizantes minerais à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Iodeto P201 (sociedade Ciba).

Plastificante. designando o benzil butil sulfonamida (BBSA).

20 EVOH designa um copolímero de etileno vinil álcool por exemplo, Soarnol DC3203RB da sociedade Nippon Gosei. A temperatura de fusão desta composição é de 183°C.

EVOHim. designa uma composição à base de EVOH e modificante choque de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon). A temperatura de fusão desta composição é de 183°C.

25 EVOH100 designa um copolímero de etileno vinil álcool contendo 24% de comonômero etileno, fabricado pela sociedade Eval sob o nome de Eval M100B. A temperatura de fusão desta composição é de 194°C.

30 PVDFf designa uma composição à base de PVDF funcionalizado pelo anidrido maléico. A temperatura de

fusão desta composição é de 170°C.

ETFE designa uma composição à base de ETFE (copolímero de etileno e tetrafluoroetileno) conhecido sob a denominação EP7000, da sociedade Daikin. A temperatura de fusão desta composição é de 255°C.

EFEP-C. designa uma composição condutora à base de EFEP (copolímero de etileno, tetrafluoroetileno e de hexafluoro propileno) conhecido sob a denominação RP5000AS, da sociedade Daikin. A temperatura de fusão desta composição é de 195°C.

Ligante coPA. designa uma composição à base de 40% copoliâmida 6/12 (de razão 70/30 em massa) de Mn 16000, e 40% copoliâmida 6/12 (de razão 70/30 em massa) de Mn 16000.

Ligante PPg. designa uma composição à base de PP (polipropileno) enxertado com o anidrido maléico, conhecido sob o nome de Admer QF551A da sociedade Mitsui.

Ligante PA610 + PA6. designa uma composição à base de PA610 (de Mn 30000, e como definido em outro) e 36% de PA6 (de Mn 28000, e como definido em outro) e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA612 + PA6. designa uma composição à base de PA612 (de Mn 29000, e como definido em outro) e 36% de PA6 (de Mn 28000, e como definido em outro) e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA610 + PA12. designa uma composição à base de PA610 (de Mn 30000, e como definido em outro) e 36% de PA12 (de Mn 35000, e como definido em outro) e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA6 + PA12 + imod. Designa uma composição à base de 40% PA6 (de Mn 28000, e como definido em outro), 40% de PA12 (de Mn 35000, e como definido em outro) e 20% de EPR funcionalizado Exxelor VA1801 (sociedade Exxon) e de 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA610 + PA6 + imod. Designa uma composição à base de 40% PA6.10 (de Mn 30000, e como definido em outro), 40% de PA6 (de Mn 28000, e como definido em outro) e 20% modificante choque tipo etileno/acrilato de etila/anidrido em relação mássica 68,5/30/1,5 (MFI 6 a 190°C sob 2,16 Kg), e de 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Exemplo de fabricação das estruturas multicamadas: caso dos tubos

Os tubos multicamadas são realizados por co-extrusão. Utiliza-se uma linha industrial de extrusão multicamada McNeil, equipada de 5 extrusoras, conectadas a uma cabeça de extrusão multicamada a mandris em espiral.

Os parafusos utilizados são os monoparafusos de extrusão tendo perfis de parafusos adaptados às poliamidas. Além disso, as 5 extrusoras e a cabeça de extrusão multicamada, a linha de extrusão comportam:

- 5 • um conjunto fieira-punção, situado na extremidade de cabeça de co-extrusão; o diâmetro interno da fieira e o diâmetro externo da punção são escolhidos em função da estrutura a realizar e de materiais que o compõe, assim como das dimensões do tubo e a velocidade de linha;
- 10 • um recipiente vazio com um nível de depressão ajustável. Neste recipiente circula a água mantida a 20°C em geral, na qual é mergulhado um calibre que permite conformar o tubo nas suas dimensões finais. O diâmetro do calibre é adaptado às dimensões do tubo a realizar,
- 15 tipicamente de 8,5 a 10 mm para um tubo de diâmetro externo de 8 mm e espessura de 1 mm;
- uma sucessão de recipientes de resfriamento nos quais a água é mantida a 20°C, permitindo resfriar o tubo ao longo do percurso da cabeça ao laminador;
- 20 • medidor de diâmetro;
- um laminador.

A configuração com 5 extrusoras é utilizada para realizar os tubos que vão de 2 camadas a 5 camadas. No caso das estruturas cujo número de camadas é inferior a 5,

25 várias extrusoras são então alimentadas com a mesma matéria.

No caso das estruturas que comportam 6 camadas, uma extrusora suplementar é conectada e um mandril em espiral é acrescentado à cabeça existente, para realizar a camada

30 interna, em contato com o fluido.

Antes dos ensaios, a fim de garantir as melhores propriedades ao tubo e uma boa qualidade de extrusão, verifica-se que as matérias extrudadas tenham uma taxa de umidade residual antes da extrusão inferior a 0,08%. No caso contrário, procede-se a uma etapa suplementar de secagem da matéria antes dos ensaios, geralmente em um secador sob vácuo, durante 1 noite a 80°C.

Se reportará ao Anexo 4 apresentando de maneira detalhada os parâmetros de extrusão utilizados para os exemplos 33 (5 camadas), 18 (4 camadas) e 2 (3 camadas) do Anexo 1, para a fabricação de tubos de diâmetro externo de 8 mm com um diâmetro interno de 6 mm, seja uma espessura de 1 mm.

Para estes três exemplos específicos, como para todos os outros, os tubos, que respondem às características descritas no presente pedido de patente, foram colhidas, após estabilização dos parâmetros de extrusão, as dimensões dos tubos visadas não evoluindo mais no tempo. O diâmetro é controlado por um medidor de diâmetro laser instalado na extremidade de linha.

Geralmente, a velocidade de linha é tipicamente de 20m/min. Varia geralmente entre 5 e 100m/min.

A velocidade de parafusos das extrusoras depende da espessura da camada e o diâmetro do parafuso como é conhecido do hábil da técnica.

Geralmente, as temperaturas das extrusoras e das ferramentas (cabeça e conexão) devem ser reguladas a fim de serem suficientemente superiores a temperatura de fusão das composições consideradas, de modo que permaneçam ao estado fundido, evitando assim que elas se solidifiquem e

bloqueiem a máquina.

Para as composições PA11, PA12, PA6, PA610, PA612, PA614, MXD6, EVOH, PVDF, amPASA, é necessário garantir tipicamente uma temperatura de cerca de 240°C, ou mesmo até
5 260°C se o produto é particularmente viscoso. Para isso, regula-se pelo menos uma parte das zonas de aquecimento da máquina, em particular a parte à jusante do parafuso e a ferramenta à jusante (cabeça de extrusão e conexão) a cerca de 240°C, de maneira a obter a temperatura de mistura
10 visada.

Para as composições à base de PA1210T, de ETFE, é necessário trabalhar a cerca de 270°C. Para as composições à base de PPA, PPAA, é necessário trabalhar a cerca de 310°C. Para as composições à base de PPAb, é necessário
15 trabalhar cerca de 320°C.

Exemplos de estruturas multicamadas utilizadas a partir do método "dry-blend" figurando no anexo 1. Pode ilustrar, por exemplo 83, que se pode colocar perante o exemplo 53. Em vez acrescentar a composição adesiva 13 sob
20 a forma de uma camada de ligante para fazer aderir a camada "PA12-TL" sobre a camada "PPAb", acrescenta-se esta composição adesiva 13 na camada "PA12-TL", o que confere a esta última a capacidade de aderir sobre a camada "PPAb". Para isso, exatamente antes de fabricar o tubo multicamada,
25 mistura-se os granulados da composição "PA12-TL" a 20% de granulados da composição aderente 13. Introduce-se seguidamente esta mistura na extrusora multicamada. Esta mistura acumula então os papéis de camada externa resistente (III) e de camada adesiva (I).

30 Observações relativas as propriedades de certas

estruturas

As composições adesivas onde a poliamida majoritária é uma poliamida do tipo CA oferecem certas vantagens. Assim nos exemplos 56 e 69, a camada intermediária de ligante
 5 desempenha também o papel de camada barreira ou semibarreira (camada do tipo II ou IV). Assim, em comparações das estruturas 52 e 57, a camada de "PA6a" pode ser substituída por uma camada de ligante, em espessura equivalente. Assim uma composição adesiva (ligante), na
 10 qual a poliamida majoritária é uma poliamida do tipo C_A (composição 12 a 14, 16 a 18) acumula ao mesmo tempo o caráter de ligante e de camada barreira, (as camadas barreira tipo "PA6a", "PA6OyE", "PPAa" não sendo aderentes as camadas "resistentes" à base de poliamida C_C tal como
 15 "PA12-TL"). É portanto interessante utilizar as composições adesivas, onde a poliamida majoritária é uma poliamida do tipo C_A, e tem espessuras suficientemente fortes para beneficiar o efeito barreira ou um acréscimo deste efeito.

As estruturas dos exemplos 64 e 65 ilustram o
 20 acréscimo de desempenhos em permeabilidade (efeito barreira acrescido) utilizando este tipo de composição adesiva, onde a poliamida majoritária é uma poliamida do tipo C_A e em particular do tipo muito barreira tal como uma "PPA" ou uma "MAXD.6".

25 Pode-se igualmente observar sinergias notáveis. Por exemplo, o tubo multicamada 69 apresenta, em relação aos suas provas, por um lado o tubo monomateria "PA12-TL": contra-exemplo 23 e por outro lado o tubo monomateria de composição adesiva 13, das vantagens em choque, em
 30 barreiras sem, no entanto, apresentar desvantagem em

flexibilidade, em resistência ao envelhecimento, em risco de perda de adesão entre as camadas. Os tubos multicamadas 70 e 71 são igualmente muito interessantes, comparados com os tubos monocamada: contra-exemplo 23 e as composições adesivas 13 e 14, não somente em choque e em barreira, mas igualmente em envelhecimento. O tubo exemplo 60 mostra igualmente um interessante perfil de propriedades.

Figuram igualmente entre os exemplos, estruturas multicamadas onde o ligante compreende tanto a poliamida majoritária quanto uma poliamida do tipo C₀. A vantagem torna-se então acumular as funções de camada de ligante (camada do tipo I) e de camada resistente (camada do tipo III). De fato, conserva-se uma boa parte das qualidades de flexibilidade, choque, resistência ao cloreto de zinco, resistência ao envelhecimento de uma camada resistente do tipo III. É portanto possível que tal ligante sirva de camada externa.

ANEXO 1

	III	I	II				
1	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6a	espessuras 475/50/475 µm			
2	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy				
3	PA1210T-Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy				
4	PA1010Cu	Composição adesiva 3	PA6Oy				
5	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6OyE				
6	PA11-TL	Composição adesiva 2	PA6OyE				
7	PA12-TL	Composição adesiva 2	PA6OyE				
8	PA11Cu	Composição adesiva 3	PA6OyE				

9	PA11Cu	Composição adesiva 1	PA6OyE					
10	PA11Cu	Composição adesiva 8	PA6OyE					
11	PA11Cu	Composição adesiva 7	PA6OyE					
12	PA11Cu	Composição adesiva 2	PPAa					
13	PA11Cu	Composição adesiva 2	PPAb					
14	PA1210T-Cu	Composição adesiva 2	PPAb					
	III	I	II	II				
15	PA11Cu	Composição adesiva 2	PPAa	PA6OyE	espessuras 425/50/100/4			
16	PA11Cu	Composição adesiva 2	PPAb	PA6OyE	25 µm			

17	PA11Cu	Composição adesiva 2	amPASAA	PA6OyE			
18	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOH	PA6OyE			
19	PA11Cu	Composição adesiva 9	EVOH	PA6OyE			
20	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOHim	PA6OyE			
	III	I	II	I			
21	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy	Composição adesiva 2	espessuras 475/50/325/1 50 µm		
	III	I	II	I	III		
22	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy	Composição adesiva 2	PA11-TL	espessuras 225/50/450/50 /225 µm	

23	PA11Cu	Composição adesiva 2	PPAb	Composição adesiva 2	PA11-TL	espessuras 390/50/120/50 /390 µm	
24	PA11Cu	Composição adesiva 2	amPASAA	Composição adesiva 2	PA11-TL		
25	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy	Composição adesiva 2	PA1210T-TL		
	III	I	II	II	I	III	
26	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOH	PA6OyE	Composição adesiva 2	PA11-TL	espessuras 225/50/100 /350/50/22 5 µm
	III	III	I	II			
27	PA11Cu	PA11Choc	Composição adesiva 2	PA6Oy	espessuras 375/50/50/42 5 µm		
	III	I	II	II			

28	PA11Cu	Composição adesiva 2	PA6Oy	PA6a	espessuras 425/50/375/50 µm		
	III	I	II				
29	PA11Choc	Composição adesiva 2	PA6Oy	espessuras 425/50/425 µm			
30	PA11Choc	Composição adesiva 2	PA6OyE				
	III	I					
31	PA11Cu	Composição adesiva 8	espessura 500/500 µm				
	III	I	III				
32	PA11Cu	Composição adesiva 8	PA11-TL	esp. 250/500/250µm	III		
	III	I	II	I			
33	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOH	Composição adesiva 2	PA11-TL	esp. 400/50/100/50/400	

34	PA12-Cu	Composição adesiva 2	EVOH	Composição adesiva 2	PA11-TL		
35	PA11Choc	Composição adesiva 2	EVOH	Composição adesiva 2	PA11Choc-TL		
36	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOHim	Composição adesiva 2	PA11-TL		
37	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOHim	Composição adesiva 2	PA11-CondTL		
	III	I	II	I	III	III	
38	PA11Cu	Composição adesiva 2	EVOH	Composição adesiva 2	PA11Choc	PA11-CondTL	esp. 400/50 /100/ 50/325/75
	III	I	II	I	III		
39	PA11Cu	Composição adesiva 2	PVDFf	Composição adesiva 2	PA11-TL	esp. 400/50/10 0/50/400	
	III	I	II	I	II		
40	PA11Cu	Composição adesiva 2	PVDFf	Composição adesiva 2	PA6OyE	esp. 400/50/10 0/50/400	

	III	I	II				
41	PA11Cu	Composição adesiva 2	PVDF	esp. 750/50/200			
42	PA11Cu	Composição adesiva 2	ETFE				
43	PA11Cu	Composição adesiva 2	EFEP-C	esp. 750/50/50/ 100 pb 4 couches			
	I	II					
44	Composição adesiva 8	PA6Oy		espessuras 500/500 µm			
45	Composição adesiva 5	PPAa		espessuras 500/500 µm			
	I	II	I				

46	Composição adesiva 2	PA6Oy	Composição adesiva 2	espessuras 250/500/250 µm			
47	Composição adesiva 4	PA6Oy	Composição adesiva 4				
48	Composição adesiva 2	EVOH	Composição adesiva 2				
	I	II					
49	Composição adesiva 2	PVDFf		espessuras 900/100 µm			
	I	II	I				
50	Composição adesiva 2	PPAa	Composição adesiva 2	espessuras 250/500/250 µm			

				adesiva 2				
	III	I	II	IV				
51	PA12-TL	Composição adesiva 13						espessuras 500 / 500 µm
52	PA12-TL	Composição adesiva 13	PA6a					espessuras 500 / 100 / 400 µm
53	PA12-TL	Composição adesiva 13	PPAb					espessuras 650 / 100 / 250 µm
54	PA12-TL	Composição adesiva 13	MXD6hi					Idem
55	PA12-TL	Composição adesiva 13	EVOH	PA6OyE				espessuras 350 / 100 / 100 / 450 µm

56	PA12-TL	Composição adesiva 13	EVOH	Comp Ades. 13			espessuras 350 / 100 / 100 / 450 µm
57	PA12-TL	Composição adesiva 13	EVOH	PA6a			espessuras 350 / 100 / 100 / 450 µm
	III	I	II	I	III		
58	PA12-TL	Composição adesiva 13	EVOH	Comp. Ades. 13	PA12-TL		espessuras 250/200/10 0/200/250 µm
59	PA12-TL	Composição adesiva 12	EVOH	Comp. Ades. 12	PA12-TL		espessuras 250/200/10 0/200/250 µm
60	PA11Cu	Composição	EVOH	Comp. Ades. 12	PA11-TL		espessuras

		adesiva 12					250/200/10 0/200/250 µm
61	PA11-TL	Composição adesiva 12	EVOH100	Comp. Ades. 12	PA11-TL		espessuras 150/300/10 0/300/150 µm
62	PA12-TL	Composição adesiva 13	PPA	Comp. Ades. 13	PA12-TL		espessuras 250/150/20 0/150/250 µm
	III	I	II	I	II / IV		
63	PA12-TL	Composição adesiva 13	EVOH	Composi-ção adesiva 13	PPAb		espessuras 250/200/10 0/300/150 µm
	III	I / II	II	I / II	III		

64	PA12-TL	Composição adesiva 17	EVOH	Composi-ção adesiva 17	PA12-TL	espessuras 350/100/10 0/100/350 µm
65	PA12-TL	Composição adesiva 18	EVOH	Composi-ção adesiva 18	PA12-TL	espessuras 350/100/10 0/100/350 µm
	III	I / II				
66	PA12-TL	Composição adesiva 16				espessuras 650 / 350 µm
	III	I	IV	III		
67	PA12-TL	Composição adesiva 13	PA6a	PPAb		espessuras 250 / 100 / 400 / 250 µm
	III	I	III	IV		

68	PA12-TL	Composição adesiva 13	PPAb	PA6a			espessuras 250 / 100 / 250 / 400 µm
	III	I / II	III				
69	PA12-TL	Composição adesiva 13	PA12-TL				espessuras 250 / 500 / 250 µm
70	PA11Choc-TL	Composição adesiva 13	PA11Choc-TL				espessuras 250 / 500 / 250 µm
71	PA11Choc-TL	Composição adesiva 14	PA11Choc-TL				espessuras 250 / 500 / 250 µm
	III	I	II	I	III		
72	PA11pl	Composição adesiva 13	EVOH	Composi-ção adesiva 13	PA11-C		espessuras 250/200/10

							0/200/250 µm
	III / I	II	IV				
73	Composi- ção adesiva 11	PA6a					espessuras 500 / 500 µm
74	Composi- ção adesiva 11	PPAb					espessuras 750 / 250 µm
75	Composição adesiva 11	EVOH	PA6OyE				espessuras 450 / 100 / 450 µm
	III / I	II	III / I				
76	Composição adesiva 11	EVOH	Composi ção adesiva 11				Idem

	III / I	II	IV / I				
77	Composi- ção adesiva 11	EVOH	Composi- ção adesiva 13			Idem	
78	Composi- ção adesiva 11	PPA	Composi- ção adesiva 13			espessuras 400 / 200 / 400 µm	
	III / I	II	II / IV	III			
79	Composi- ção adesiva 11	EVOH	MXD6hi	Composi-ção adesiva 11		espessuras 400 / 100 / 100 / 400 µm	
	III / I	II	III / I				

80	Composi- ção adesiva 11	PA6pl	Composi- ção adesiva 11				esessuras 250 / 500 / 250 µm
	III / I	IV	II		III / I		
81	Composi- ção adesiva 11	PA6pl	EVOH	PA6pl	Composi-ção adesiva 11		esessuras 250/200/10 0/200/250 µm
«dry-blend»							
I	III +			II			
82	Composição 19 = PA12-TL + 20% compo. Ades. 1		PPAb				esessuras 750 / 250 µm
83	Composição 20 = PA12-TL + 20% compo. Ades. 13		PPAb				Idem
	III	I	II	I	III		

84	PA12-TL	Composição 21 = PA6a + 20% compo. Ades. 1	EVOH	Composição 21	PA12-TL	espessuras 250/200/10 0/200/250 µm
	III	I + II				
85	PA12-TL	Composição 22 = PPAa + 20% compo. Ades. 1				
86	PA12-TL	Composição 23 = PPAa + 20% compo. Ades. 11				

ANEXO 2

Avaliação das estruturas de acordo com a invenção.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	TB, >80	B, >30	B+	0	0	38	AB>250	AB	190	TM	B+	nc
2	TB, >80	B, >30	B	0	37	73	TB>1000	B+	35	M	B	nc
3	TB, >80	B, >30	B	0	nc	nc	B>500	B++	<30	M	B	nc

4	nc	nc	B	0	nc	nc	B>500	nc	nc	M	B	nc
5	TB, >80	B, >30	B+	0	0	27	B>1000	B	55	M	B+	nc
6	TB, >80	B, >30	B+	0	0	30	AB>250	B	55	M	B+	nc
7	TB, >80	B, >30	B	0	33	60	AB>250	B	60	M	B+	nc
8	B, >60	AB, >25	B	0	0	60	TB>1000	B	57	M	B+	nc
9	TB, >80	B, >30	B+	0	0	33	TB>1000	B	57	M	B+	nc
10	B, >60	B, >30	B	0	0	60	TB>1000	B	52	M	B+	nc
11	B, >60	B, >30	B	0	0	50	TB>1000	B	54	M	B+	nc
12	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
13	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
14	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	nc
15	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
16	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
17	B, >60	AB, >25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<30	M	AB	nc
18	TB, >80	B, >30	TB	0	0	3	AB>250	TB	<10	M	B	nc
19	B, >60	AB, >25	TB	0	0	nc	nc	nc	nc	Nc	nc	nc
20	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	AB>250	TB	<10	M	B+	nc
21	TB, >80	B, >30	B	0	nc	nc	B>500	B+	45	AB	B	nc

22	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	TB>1000	B+	41	TB	B	nc
23	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	TB>1000	TB	<30	TB	AB	nc
24	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	TB>1000	TB	<30	TB	AB	nc
25	TB, >80	B, >30	B	0	nc	nc	B>500	B++	<30	TB	AB	nc
26	TB, >80	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	TB	<10	TB	B+	nc
27	TB, >80	B, >30	TB	0	5	50	TB>1000	B+	35	M	B	nc
28	TB, >80	B, >30	B+	0	0	50	B>500	B+	37	TM	B	nc
29	TB, >80	B, >30	B+	0	30	70	TB>1000	B+	41	M	B	nc
30	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	TB>1000	B	59	M	B+	nc
31	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	TB>1000	AB	110	AB	nc	nc
32	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	TB>1000	AB	116	TB	nc	nc
33	TB, >80	B, >30	B+	0	0	3	AB>250	TB	<10	TB	B	nc
34	TB, >80	B, >30	B	0	0	90	AB>250	TB	<10	TB	B	nc
35	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	B>500	TB	<10	TB	B	nc
36	TB, >80	B, >30	TB	0	0	0	AB>250	TB	<10	TB	B+	non
37	TB, >80	B, >30	B	0	nc	nc	AB>250	TB	<10	Nc	nc	oui
38	TB, >80	B, >30	B+	0	0	nc	AB>250	TB	<10	Nc	nc	oui
39	AB, >30	AB, >25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<20	Nc	nc	nc

40	AB, >30	AB, >25	B	0	nc	nc	AB>250	B++	<20	Nc	nc	nc
41	AB, >30	AB, >25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
42	AB, >30	AB, >25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
43	AB, >30	AB, >25	B	0	nc	nc	nc	B++	<20	TB	nc	nc
44	B, >60	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	31	M	nc	nc
45	B, >60	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<30	AB	nc	nc
46	TB, >80	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	31	AB	nc	nc
47	B, >60	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B+	39	AB	nc	nc
48	TB, >80	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	TB	<10	AB	nc	nc
49	AB, >30	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<20	TB	Nc	nc
50	B, >60	B, >30	nc	nc	nc	nc	nc	B++	<30	AB	Nc	nc
51	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	Nc	nc	TM	TB	Nc
52	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	AB	190	TM	B+	nc
53	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	Nc
54	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<20	Nc	AB	Nc
55	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B	Nc
56	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B+	Nc
57	B, >60	B, >30	B	0	Nc	nc	Nc	TB	<10	TM	B	Nc

58	B, >60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB	<10	TB	B+	Nc
59	B, >60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB	<10	TB	B+	Nc
60	B, >60	B, >30	B+	0	0	nc	AB>250	TB	<10	TB	B+	Nc
61	B, >60	B, >30	B+	0	Nc	nc	Nc	TB+	<3	TB	B+	Nc
62	B, >60	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	B++	<30	TB	B	Nc
63	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	TB+	<3	AB	AB	Nc
64	AB, >30	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB+	<3	TN	AB	Nc
65	AB, >30	B, >30	B+	0	0	nc	Nc	TB+	<3	TB	AB	Nc
66	AB, >30	B, >30	B	0	Nc	nc	AB>250	B++	<30	AB	AB	Nc
67	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	AB	AB	Nc
68	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	TM	AB	Nc
69	B, >60	B, >30	TB	0	0	nc	Nc	AB	215	TB	TB	Nc
70	B, >60	B, >30	TB	0	0	0	Nc	AB	Nc	TB	B+	Nc
71	B, >60	B, >30	TB	0	0	0	TB >1000	AB	Nc	TB	B+	Nc
72	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
73	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	AB	185	TM	B+	Nc
74	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
75	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TM	B	Nc

76	B, >60	B, >30	B+	0	0	nc	nc	TB	<10	TB	B+	Nc
77	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TM	B+	Nc
78	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	TM	AB	Nc
79	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB+	<3	TB	AB	Nc
80	B, >60	B, >30	TB	0	0	nc	nc	AB	160	TB	B+	Nc
81	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
82	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
83	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	B++	<30	AB	AB	Nc
84	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	nc	TB	<10	TB	B	Nc
85	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B+	<50	AB	B	Nc
86	B, >60	B, >30	B	0	nc	nc	Nc	B++	<30	AB	B	Nc

ANEXO 3

Avaliação das estruturas dos contra-exemplos

[illegible]

23	-	-	B+	0	7	53	M <250	M	350	TB	TB
24	M>10, <20	TM, <5	B+	0	100	100	nc	nc	nc	AB	AB
25	M>10, <20	TM, <5	B+	0	100	100	nc	nc	nc	AB	AB

ANEXO 4

Exemplos anexo n°2		33		18		2	
		5 camadas		4 camadas		3 camadas	
Extrusora 1, interna		PA11-TL		PA6OYE		PA6OY	
Z1, °C		180		200		200	
Z2, °C		200		220		220	
Z3, °C		220		240		240	
Z4, °C		230		240		240	
Z5, °C		240		240		240	
Z6, °C		240		240		240	
Z7, °C		240		240		240	
Rotação par., rpm		28,3		35		28,3	
Torque%		38		24		28	
Pressão, kPa		29900		14200		19400	
Extrusora 2		Composição		EVOH		PA6OY	

	adesiva 2		
Z1, °C	170	200	200
Z2, °C	190	220	220
Z3, °C	210	240	240
Z4, °C	240	240	240
Z5, °C	240	240	240
Rotação par., rpm	17	32,5	30,3
Torque%	33	28	18
Pressão, kPa	7300	8300	8100
Extrusora 3	EVOH	PAl1Cu	PAl1Cu
Z1, °C	170	190	200
Z2, °C	190	210	220
Z3, °C	210	230	240
Z4, °C	230	240	250
Z5, °C	240	240	250
Z6, °C	240	240	250
Z7, °C	240	240	250
Rotação par., rpm	9,6	28,6	32,3

Torque%	40	40	32
Pressão, kPa	9700	281	100
Extrusora 4	Composição adesiva 2	Composição adesiva 2	Composição adesiva 2
Z1, °C	190	190	200
Z2, °C	220	210	220
Z3, °C	230	230	240
Z4, °C	240	260	250
Z5, °C	240	260	270
Rotação par., rpm	27	12,4	12,1
Torque%	7	28	15
Pressão, kPa	2200	8500	8400
Extrusora 5, externa	PAl1Cu	PAl1Cu	PAl1Cu
Z1, °C	170	190	200
Z2, °C	200	210	220
Z3, °C	220	220	240
Z4, °C	240	230	250
Z5, °C	240	240	250

Z6, °C	240	240	250
Z7, °C	240	240	250
Rotação par., rpm	37,3	38,3	32,8
Torque%	30	38	28
Pressão, kPa	7400	28700	9800
Cabeça de coextrusão			
Temp. °C	240	260	260
Ferramenta			
Z1, °C	240	260	260
Z2, °C	240	260	260
Z3, °C	230	260	260
Calibração			
Diâmetro calibre, mm	9	8,85	9,5
Vazão de exsudação, Vh	36	36	44
Distância calibre-fieira, mm	60	35	30
Depressão, Pa	10000	8000	5000
Linha			
Velocidade de linha, m/min	20	20	20

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva caracterizada pelo fato de compreender:

- pelo menos uma poliamida chamada A apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_A compreendido entre 4 e 8,5, vantajosamente entre 4 e 7;

- pelo menos uma poliamida chamada B apresentando uma temperatura de fusão superior ou igual a 180°C e um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_B compreendido entre 7 e 10, vantajosamente entre 7,5 e 9,5;

- pelo menos uma poliamida chamada C apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_C compreendido entre 9 e 18, vantajosamente entre 10 e 18;

pelo menos 50% em peso da referida composição sendo formada de uma ou várias poliamidas escolhidas entre as poliamidas A, B e C,

a média ponderada mássica das entalpias de fusão destas poliamidas na referida composição sendo superior a 25J/g (DSC),

o número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio das poliamidas A, B e C respondendo além disso, a inequação estrita a seguir: $C_A < C_B < C_C$.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a diferença entre os números médios de átomos de carbono por átomo de nitrogênio ($C_B - C_A$) e/ou ($C_C - C_B$) é compreendida entre 1 e 4, e de preferência entre 2 e 3.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que cada uma das poliamidas A, B e C tem uma entalpia de fusão superior a 25 J/g (DSC).

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, ou 3, caracterizada pelo fato de que compreende de 34 a 84% em peso de poliamida B em relação ao peso total das poliamidas presentes na referida composição, de preferência entre 50 e 76%.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que a temperatura de fusão da poliamida A é superior ou igual a 210°C e a temperatura de fusão da poliamida C é inferior a 200°C.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de que a poliamida A é escolhida entre a PA6, a PA4.6 e a PA6.6, a poliamida B é escolhida entre a PA6.10 e a PA6.12, de preferência a PA6.10 e a poliamida C é escolhida entre a PA10.10, a PA11, a PA12, a PA10.12 e a PA6.18.

7. Utilização da composição adesiva de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 caracterizada pelo fato de ser para a realização de estruturas destinadas à transferência ou ao armazenamento de um fluido, em particular de um fluido escolhido entre um óleo, um líquido de freio, um líquido de resfriamento, uma solução de ureia, um hidrocarboneto, um diesel, uma gasolina, em particular uma gasolina compreendendo uma alta proporção de álcoois.

8. Estrutura caracterizada pelo fato de compreender pelo menos duas camadas, uma das duas camadas, dita camada adesiva (I), sendo formada de uma composição adesiva de

qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6.

9. Estrutura, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a segunda camada, dita camada barreira (II), é constituída de uma composição compreendendo polímeros barreiras aos biocombustíveis, de preferência escolhidos entre o EVOH, a poliamida A e sua mistura.

10. Estrutura, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que a estrutura compreende pelo menos uma terceira camada, dita camada resistente (III), formada de uma composição compreendendo a poliamida C, a poliamida C sendo de preferência escolhida entre a PA11, a PA12, a PA10.10, a PA10.12, a PA12/10.T e suas misturas, a camada adesiva (I) sendo disposta entre a referida camada resistente (III) e a camada barreira (II) e aderente a sua zona de contato respectiva.

11. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que compreende, na ordem:

20 . uma terceira camada, dita camada resistente (III) formada de uma composição compreendendo a poliamida C,

. a camada adesiva (I),

. uma segunda camada, dita camada barreira (II), formada de uma composição compreendendo o EVOH, e

25 . uma quarta camada (IV) formada de uma composição compreendendo a poliamida A,

as camadas aderentes entre elas pela sua zona de contato respectiva.

12. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que

compreende as cinco camadas sucessivas a seguir:

- uma camada resistente (III) formada de uma composição compreendendo a poliamida C,

- a camada adesiva (I),

5 - uma camada barreira (II) formada de uma composição compreendendo o EVOH,

- uma outra camada adesiva (I), e

- uma camada resistente (III) formada de uma composição compreendendo a poliamida C,

10 as camadas aderente entre elas pela sua zona de contato respectiva.

13. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que apresenta-se sob a forma de um tubo, de um
15 recipiente, de um filme ou de uma placa.

14. Utilização de uma estrutura de qualquer uma das reivindicações 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, especialmente quando se apresenta sob a forma de um tubo, caracterizada pelo fato de ser para o transporte e o armazenamento de fluidos,
20 especialmente presentes nos veículos.

15. Utilização, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o fluido é escolhido entre um óleo, um líquido de freio, uma solução de ureia, um líquido de resfriamento à base de glicol, combustíveis, e
25 particularmente biogasolinas.

COMPOSIÇÃO ADESIVA E ESTRUTURA COMPREENDENDO PELO MENOS UMA
CAMADA DA DITA COMPOSIÇÃO

A invenção trata-se de uma composição adesiva compreendendo

5 - pelo menos uma poliamida chamada A apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_A compreendido entre 4 e 8,5, vantajosamente entre 4 e 7;

10 - pelo menos uma poliamida chamada B apresentando uma temperatura de fusão superior ou igual a 180°C e um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_B compreendido entre 7 e 10, vantajosamente entre 7,5 e 9,5;

15 - pelo menos uma poliamida chamada C apresentando um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio chamado C_C compreendido entre 9 e 18, vantajosamente entre 10 e 18; pelo menos 50% em peso da referida composição formada de uma ou várias poliamidas escolhidas entre as poliamidas A, B e C,

20 a média ponderada mássica das entalpias de fusão destas poliamidas na referida composição sendo pelo menos 25J/g (DSC),

o número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio das poliamidas A, B e C respondendo além disso à
25 inequação estrita a seguir:

$$C_A < C_B < C_C,$$

assim como estruturas multicamadas utilizando a referida composição.