



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

(21) **PI0901314-8 A2**

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



(51) *Int.Cl.:*
B32B 15/088
B32B 3/00
B32B 27/34

(54) Título: **ESTRUTURA DE MULTICAMADAS
COMPREENDENDO AO MENOS UMA CAMADA
ESTABILIZADA**

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2008 FR 0851380

(73) Titular(es): Arkema France

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

(57) Resumo: ESTRUTURA DE MULTICAMADAS COMPREENDENDO AO MENOS UMA CAMADA ESTABILIZADA A invenção trata-se de uma estrutura multicamada compreendendo pelo menos duas camadas: - uma camada, dita interna, destinada a estar em contato com um líquido, compreendendo uma composição compreendendo pelo menos um polímero e não compreendendo cobre, e - uma camada, dita externa, destinada a estar em contato com o ar, compreendendo uma composição que contém pelo menos um polímero e pelo menos um estabilizante à base de cobre. A invenção trata-se igualmente de um tubo compreendendo tal estrutura multicamada assim como sobre sua utilização para o transporte ou o armazenamento de fluidos.



**ESTRUTURA DE MULTICAMADAS COMPREENDENDO AO MENOS UMA CAMADA
ESTABILIZADA**

A invenção refere-se a uma estrutura multicamada compreendendo pelo menos duas camadas, uma compreendendo 5 pelo menos um polímero e não compreendendo cobre, e a outra compreendendo pelo menos um polímero e pelo menos um estabilizante à base de cobre.

A invenção refere-se igualmente a um tubo compreendendo tal estrutura multicamada, assim como sua 10 utilização para o transporte ou o armazenamento de fluidos.

No domínio do automóvel, e transportes em geral, a composição dos combustíveis está em constante evolução, especialmente por razões ecológicas, o que se traduz na chegada progressiva dos biocombustíveis no mercado. Estes 15 combustíveis são mais agressivos. Portanto, se prova indispensável melhorar a qualidade das peças termoplásticas em contato com estes novos combustíveis.

É importante aumentar a resistência ao envelhecimento térmico (em outros termos a resistência à oxidação no ar 20 quente) destas peças, pois a temperatura do ar envolvendo o motor está aumentando por razões de rendimento e de barulho. É especialmente o caso dos motores a diesel com injeção direta a tubo comum. No caso de tubos termoplásticos à base de poliamidas veiculando o 25 combustível, a face externa está em contato com o ar quente e a face interna em contato com os novos biocombustíveis, em particular o biodiesel.

Estes novos biocombustíveis e biodiesel são muito mais agressivos que os combustíveis fósseis tradicionais. A 30 temperatura externa mais elevada tenderá a aumentar a

temperatura do combustível, tornando este último ainda mais agressivo no que diz respeito à poliamida termoplástica. A resistência ao envelhecimento frente aos combustíveis deve portanto ser melhorada. Os biocombustíveis, e em particular 5 o biodiesel, ficam mais agressivos, especialmente devido presença crescente de uma proporção de derivados polares de origem não fóssil. Estes biocombustíveis, sob o efeito de temperaturas mais elevadas, são particularmente sensível à oxidação e a degradação. Resultando tipicamente a formação 10 de peróxidos, que se decompõem em radicais livres, em que os mesmos atacam a matéria polimérica da peça de automóvel em contato com o referido combustível (por exemplo, os tubos poliamidas de alimentação ou de evacuação de combustível).

15 Mais particularmente, os biodieseis comportando ésteres de ácido graxo insaturados são muito sensíveis a esta oxidação. O biodiesel pode conter tipicamente entre 5 e 30% de éster graxo (30% para o biodiesel chamado B30). Os testes de qualificação dos construtores são às vezes 20 realizados no B100, isto é, o diesel constituído de 100% de éster graxo. Estes ésteres graxos derivam de óleos, em particular de óleos vegetais de colza (chamado RME), de soja (chamado SME), de palma.

Estas preocupações visam especialmente, de maneira não 25 limitativa, as estruturas se apresentando sob forma de tubos utilizados para a circulação dos combustíveis ou outros líquidos agressivos, tais como os líquidos de resfriamento, as peças situadas próximas ao motor ou ainda as estruturas, tal como o tanque.

30 Para melhorar a resistência ao envelhecimento térmico

de tais estruturas, estes últimos são geralmente realizados a partir de composições compreendendo um polímero, classicamente uma poliamida, diferentes aditivos como um plastificante, modificante choque e um estabilizante.

5 Este estabilizante pode ser um estabilizante orgânico ou ainda geralmente uma combinação de estabilizantes orgânicos, tal como um antioxidante primário do tipo fenol (por exemplo, do tipo do irganox 245 ou 1098 ou 1010 da sociedade Ciba), um antioxidante secundário do tipo fosfito
10 e mesmo eventualmente de outros estabilizantes como um HALS, o que significa Hindered Amine Light Stabiliser ou estabilizando de luz do tipo amina impedida (por exemplo, o Tinuvin 770 da sociedade Ciba), um antiUV (por exemplo, o Tinuvin 312 da sociedade Ciba), um estabilizante fenólico
15 ou à base de fósforo. Pode-se igualmente utilizar os antioxidante do tipo amina, tal como o Naugard 445 da sociedade Crompton ou ainda os estabilizantes polifuncionais como Nilostab S-EED da sociedade Clariant.

Este estabilizante pode igualmente ser um
20 estabilizante mineral, tal como um estabilizante à base de cobre. A título de exemplo de tais estabilizantes minerais, pode-se citar os halogenados e os acetatos de cobre. Acessoriamente, pode-se considerar eventualmente outros metais, como prata, mas estes são conhecidos por serem
25 menos eficazes. Estes compostos à base de cobre são tipicamente associados aos halogenados de metais alcalinos, em particular o potássio.

Estes estabilizantes minerais são mais particularmente empregados, quando as estruturas devem ter uma resistência
30 térmica melhorada a longo prazo no ar quente, especialmente

para temperaturas superiores ou iguais a 100-120°C, pois tendem a impedir as clivagens de cadeias poliméricas.

Em relação ao aumento das temperaturas sob o capô do motor, torna-se necessário utilizar tais estabilizantes 5 minerais para permitir uma resistência à degradação prolongada (duração de vida do veículo) da peça à agressão do ar quente.

Infelizmente, as peças constituídas destas estruturas estabilizadas por estabilizantes minerais apresentam os 10 inconvenientes em termo de resistência à degradação, quando as referidas peças encontram-se em contato com biocombustível, e particularmente o biodiesel, tal como biodiesel à base de ésteres procedentes do óleo de soja (SME ou Soy Methyl Ester), e isto de maneira agravada 15 durante a proporção em espécie "bio", isto é, de origem não fóssil (éster), é elevada neste biocombustível, e quando a temperatura do referido biocombustível é elevada, geralmente igual ou mesma superior a 120°C. Isto deve-se ao fato destes biocombustíveis sofrerem uma degradação mais ou 20 menos importante, conduzindo a uma produção de peróxidos em um teor não negligenciável chamado PON > 50 ou mesmo 200 e mais, o PON sendo o índice de peróxido de PON significando PerOxyde Number. Estes peróxidos decompõem-se facilmente em radicais livres sob o efeito do cobre e, em uma menor 25 escala, sob o efeito de outros metais. Estes radicais podem assim atacar o polímero e conduzir a sua degradação química e as perdas de suas propriedades de resistência mecânica, portanto a ruína da estrutura.

Assim, seria interessante encontrar uma estrutura que 30 possui uma dupla qualidade, especialmente uma estrutura

cuja resistência ao envelhecimento térmico (por exemplo, ao contato do ar quente) seria muito bom, possuindo ao mesmo tempo uma muito boa resistência ao envelhecimento ao contato de fluidos agressivos (ou suscetível de tornar-se
5 no tempo), como os biocombustíveis.

A presente invenção visa portanto resolver este problema e remediar aos inconvenientes citados acima.

A invenção trata-se de uma estrutura multicamada compreendendo pelo menos duas camadas:

10 - uma camada, dita interna, destinada a estar em contato com um fluido, constituído de uma composição compreendendo pelo menos um polímero e não compreendendo cobre, e

- uma camada, dita externa, destinada a estar em
15 contato com o ar, constituída de uma composição compreendendo pelo menos um polímero e pelo menos um estabilizante à base de cobre.

A combinação destas duas camadas em uma estrutura permite melhorar cada um dos efeitos procurados,
20 especialmente a resistência ao envelhecimento térmico e a resistência frente ao biocombustível peroxidado.

Vantajosamente, as camadas, ditas interna e externa, apresentam uma boa aderência permitindo evitar o fenômeno de descolamento das camadas entre elas, especialmente
25 durante o tempo. Para evitar este fenômeno, seja escolher cuidadosamente as composições das camadas, ditas interna e externa, seja intercala-se uma camada de ligante apropriado.

Componentes da estrutura

30 Por estabilizante à base de cobre, entende-se um

composto compreendendo pelo menos um átomo de cobre, especialmente sob forma iônica, ionizável, por exemplo, sob forma de complexo.

De preferência, a composição da camada, dita interna, não compreende nenhum outro metal de transição.

De maneira ainda mais preferida, a composição da camada, dita interna, que não compreende estabilizante à base de cobre e, se for caso disso, nenhum outro metal de transição, pode em contrapartida compreender pelo menos um estabilizante orgânico.

Por estabilizante orgânico, entende-se um composto que não compreende um átomo metálico, e sendo constituído essencialmente de átomos de carbono, hidrogênio, e eventualmente de átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo. Este estabilizante orgânico permite, entre outras coisas, melhorar a estabilidade térmica do polímero.

Os polímeros utilizados nas composições das camadas, ditas interna e externa, podem ser idênticos ou diferentes. De preferência, os polímeros utilizados são os polímeros termoplásticos.

A invenção refere-se mais particularmente às estruturas multicamadas à base de poliamida(s), isto é, as estruturas nas quais o polímero utilizado na composição de pelo menos uma das camadas, ditas interna e externa, é uma poliamida ou uma mistura de poliamidas.

De maneira vantajosa, as composições constituindo as camadas da estrutura comportam majoritariamente uma poliamida ou uma mistura de poliamidas.

De preferência, a invenção refere-se a uma estrutura multicamada compreendendo:

- uma camada, dita interna, constituída de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos uma poliamida e não compreendendo cobre, com preferencialmente pelo menos um estabilizante orgânico, e

5 - uma camada, dita externa, constituído de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos uma poliamida e pelo menos um estabilizante à base de cobre.

É possível considerar as estruturas multicamadas compreendendo uma camada externa à base de um polímero diferente da poliamida e uma camada interna (com uma estabilização sem cobre) à base de um polímero diferente da poliamida.

A título de ilustração do que precede, pode-se especialmente considerar uma estrutura bicamada, por exemplo, um tubo, constituído:

- de uma camada compreendendo PA11 e um estabilizante à base de cobre e

- de uma camada compreendendo o polipropileno e, se for caso, um estabilizante orgânico.

20 Poderia-se igualmente considerar uma estrutura bicamada formada de duas camadas em PVDF, a composição de uma das duas camadas compreendendo um estabilizante à base de cobre, a composição da outra camada não compreendendo cobre.

25 As camadas, ditas interna e externa, são de preferência majoritariamente constituídas de uma poliamida ou de uma mistura de poliamidas.

O polímero majoritário pode assim representar pelo menos 50% em peso em relação ao peso total da composição constituindo pelo menos uma das camadas, ditas interna e

externa.

Definições que entendemos por poliamida.

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

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

 Existe também uma categoria de copoliâmidas geralmente, que embora não preferida, faz parte do quadro da invenção. Trata-se das copoliâmidas compreendendo não somente porções amidas (que serão majoritárias, onde deve-
15 se considerar como copoliâmidas geralmente), mas também das porções de natureza não amida. Os exemplos mais conhecidos são as poliéter-bloco-amida, chamadas PEBA, e suas variantes copoliâmida-éster-éter, copoliâmida-éter, copoliâmida éster. Entre estes, cita-se a PEBA-12 onde as
20 porções poliamida são as mesmas que as da PA12, a PEBA-6.12 onde as porções poliamida são as mesmas que as da PA-6.12.

 Distingue-se igualmente as homopoliamidas, copoliâmidas e misturas pelo seu número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio.

25 Uma poliamida com muitos carbonos é uma poliamida com alta taxa de átomos de carbono (C) em relação ao átomo de nitrogênio (N). Há portanto os átomos de nitrogênio que tem grupos amida (-CO-NH-) em uma poliamida. As poliamidas com muitos carbonos são as poliamidas com cerca de pelo menos 9
30 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.

5 Uma poliamida com muitos carbonos é muito flexível e muito resistente (em particular choque a frio, em envelhecimento no ar quente, em resistência ao cloreto de zinco). As composições majoritárias neste tipo de poliamida serão utilizadas vantajosamente como camada externa, e
10 também às vezes como camada interna das estruturas multicamadas.

A poliamida-11 e a poliamida-12 são duas poliamidas muito próximas em propriedade ao estado sólido e fundido. São em particular muito flexíveis e portanto
15 particularmente adaptadas para ter o papel de poliamida flexível e resistente. Em numerosos casos, pode-se utilizar uma ou outra. Será notado, contudo que a poliamida-11 possui propriedades superiores à poliamida-12, em particular resistência ao choque a frio e resistência
20 mecânica ao calor (rompimento pelo calor, por exemplo). Será preferida, portanto para as situações particularmente extremas. A poliamida-11 tem mais vantagem de ser um biopolímero, pois procede de uma matéria prima vegetal, e portanto renovável.

25 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
30 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.

Ao contrário, uma composição à base de poliamida com poucos carbonos será mais frágil, mas possuirá propriedades 5 barreiras aos combustíveis, ou seja, muito pouco permeável aos combustíveis. Será retornado, portanto vantajosamente em camada mediana, ou mesmo em camada interna das estruturas multicamadas.

A nomenclatura utilizada para definir as poliamidas é 10 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 bom conhecido do profissional hábil.

No caso de uma homopoliamida do tipo PA-X.Y, com X 15 designando uma porção obtida a partir de uma diamina e Y designando uma porção obtida a partir de um diácido, o 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 20 Y. Assim a PA6.12 é uma PA com 9 átomos de carbono por átomo de nitrogênio, em outros termos uma PA em C9. A PA6.13 está em C9.5. A PA-12.t está em C10, o ácido tereftálico, estando em C8.

No caso das copoliamidas, o número médio de átomos de 25 carbono por átomo de nitrogênio calcula-se de acordo com o mesmo princípio. O cálculo é realizado por proporção molar das diferentes porções amidas. Assim a coPA-6T./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 porções do tipo não amida, o 30 cálculo se efetua unicamente sobre a parte de porções

amidas. Assim, por exemplo, a PEBA-12, que é um copolímero bloco de porções amida 12 e 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 de 9, como para a PA6.12.

5 No caso das misturas ou ligas, o cálculo do número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio se efetua unicamente sobre a fração constituída de poliamidas. Por exemplo, uma composição com 67 partes mássicas de PA12 (12 átomos de carbono por átomo de nitrogênio), 33 partes
10 mássicas de PA6 (6 átomos de carbono por átomo de nitrogênio) será uma composição poliamida com 10 átomos de carbono por átomo de nitrogênio, em outros termos em C10. O cálculo é o seguinte: $12 \times 67 / (67 + 33) + 6 \times 33 / (67 + 33)$. No caso de uma composição semelhante, mas compreendendo além
15 disso, 40 partes de modificante choque EPR, que não é uma poliamida, o número médio de átomo de carbono por átomo de nitrogênio será igualmente 10.

De preferência, o polímero majoritário, correspondendo geralmente ao polímero formando a fase contínua, igualmente
20 chamada matriz, da composição de pelo menos uma das camadas, ditas interna e externa, é uma poliamida ou uma mistura de poliamidas com muitos carbonos, ou seja, cujo número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio é de pelo menos 7,5, de preferência pelo menos 9, e de
25 maneira ainda mais preferida pelo menos 10.

Por "mistura de poliamidas", entende-se a mistura de pelo menos dois dos polímeros respondendo à definição de "poliamidas" acima.

Mais particularmente, as poliamidas são escolhidas
30 entre a PA11, a PA12, a PA10.10, a PA10.12, a PA6.18, a

PA10.T, a PA12/10.T e a PA11/10.T e as suas misturas.

A poliamida ou a mistura de poliamidas é escolhida de forma a bem resistir aos biocombustíveis quentes, em particular as biogasolinas à base de álcool.

5 A poliamida ou a mistura de poliamidas é escolhida de preferência suficientemente semicristalina, isto é, com uma entalpia de fusão superior ou igual a 25J/g (medida por DSC) relacionada à fração mássica de poliamidas(s) da composição.

10 As entalpias de fusão das poliamidas presentes na composição de acordo com a invenção são medidas em 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, seguidamente resfriamento 20°C/min
15 até uma temperatura de 20°C, seguidamente a um segundo aquecimento de 20°C/min até uma temperatura de 280°C, a entalpia de fusão medida durante este segundo aquecimento.

De preferência, a poliamida ou a mistura de poliamidas deve poder ser utilizada nas temperaturas de serviço
20 elevadas. De preferência, as poliamidas apresentam uma temperatura de fusão superior ou igual a 170°C.

O estabilizante à base de cobre presente na camada externa pode ser escolhido entre o cloreto cuproso, o cloreto cúprico, o brometo cuproso, o brometo cúprico, o
25 iodeto cuproso, o iodeto cúprico, o acetato cuproso e o acetato cúprico. Pode-se citar os halogenados, os acetatos de outros metais, tal como a prata em associação com o estabilizante à base de cobre. Estes compostos à base de cobre são tipicamente associados com os halogenados de
30 metais alcalinos. Um exemplo bem conhecido é a mistura de

CuI e KI, onde a razão CuI:KI é compreendida tipicamente entre 1:5 a 1:15. Um exemplo de tal estabilizante é o Polyadd P201 da sociedade Ciba.

5 Será encontrado em mais amplos detalhes sobre os estabilizantes à base de cobre na patente US 2.705.227. Mais recentemente, apareceram estabilizantes à base de cobre, tal como os cobres complexados como os Bruggolen H3336, H3337, H3373 da sociedade Brueggemann.

10 Vantajosamente, o estabilizante à base de cobre é escolhido entre os halogenados de cobre, o acetato de cobre, os halogenados de cobre ou o acetato de cobre em mistura com pelo menos um halogenado de metal alcalino, e suas misturas, de preferência as misturas de iodeto de cobre e de iodeto de potássio (CuI/KI).

15 De preferência, o estabilizante à base de cobre está presente na composição constituindo a camada externa da estrutura em um teor compreendido entre 0,05 e 1,5% em peso em relação ao peso total da referida composição.

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

A camada interna não deve conter estabilizante à base de cobre.

25 Pode não conter estabilizante orgânico, especialmente no caso onde o polímero constituindo a camada interna é suficientemente resistente ou intrinsecamente muito estável. Se o polímero da camada interna apresenta os problemas de estabilidade, tais como os expostos acima, um
30 estabilizante orgânico é então necessário.

O estabilizante orgânico presente na camada interna pode ser escolhido, sem que esta lista seja restritiva, entre:

- os antioxidante fenólicos, por exemplo, o Irganox 5 245, o Irganox 1010, o Irganox 1098 da sociedade Ciba, o Irganox MD1024 da sociedade Ciba, o Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes,
- os estabilizantes à base de fósforo, como os fosfitos, por exemplo, o Irgafos 168 da sociedade Ciba,
- 10 - um absorvedor UV, como o Tinuvin 312 da sociedade Ciba,
- um HALS, como previamente mencionado,
- um estabilizante do tipo amina, tal como o Naugard 445 da sociedade Crompton, ou ainda do tipo amina impedida 15 como o Tinuvin 770 da sociedade Ciba,
- um estabilizante polifuncional como o Nilostab S-EED da sociedade Clariant.

Pode-se obviamente considerar uma mistura de dois, ou mais, destes estabilizantes orgânicos.

20 De preferência, o estabilizante orgânico está presente no polímero na composição constituindo a camada interna da estrutura em um teor compreendido entre 0,3 e 3% em peso em relação ao peso total da referida composição.

25 A composição de pelo menos uma das camadas, ditas interna e externa, pode compreender até 30% em peso, em relação ao peso total da referida composição de um modificante choque.

30 Modificante choque, é vantajosamente constituído por um polímero apresentando um módulo de flexão inferior a 100 MPa medido de acordo com a norma ISO 178 e de Tg inferior a

0°C.

De preferência, o modificante choque é constituído de uma ou várias poliolefinas, uma parte ou a totalidade destas tendo uma função escolhida entre as funções ácido carboxílico, anidrido carboxílico e epóxido. Particularmente, a poliolefina pode ser escolhida entre um copolímero de etileno e propileno com caráter elastomérico (EPR), um copolímero etileno-propileno-dieno com caráter elastomérico (EPDM) e um copolímero etileno/(met)acrilato de alquila.

A composição de pelo menos uma das camadas, ditas interna e externa e, de preferência a composição da camada interna, compreende até 50% em peso, em relação ao peso total da referida composição, de uma poliolefina semicristalina ou de uma mistura de poliolefinas, apresentando um módulo de flexão, medido de acordo com a norma ISO 178, superior a 300 MPa, vantajosamente superior 800 MPa.

Uma parte ou a totalidade da poliolefina semicristalina rígida, ou da mistura de poliolefinas rígidas, pode levar uma função escolhida entre as funções ácida carboxílico, anidrido carboxílico e epóxido. De preferência, a poliolefina semicristalina, ou a mistura poliolefinas, é escolhida entre os polietilenos de elevada densidade, os polipropilenos homopolímeros ou ligeiramente copolimerizados.

As composições das camadas, ditas interna e externa, podem igualmente compreender dos aditivos usuais, tais como os plastificantes, os corantes, os pigmentos, os branqueadores, os nucleantes, as cargas antiestáticas como

o negro de carbono ou os nanotubos de carbono.

As estruturas multicamadas compreendendo uma camada interna de natureza antiestática podem apresentar uma vantagem suplementar, em particular no que diz respeito a
5 legislação de certo país como os Estados Unidos.

Categorias de estruturas

Em uma versão vantajosa da invenção, a estrutura pode compreender pelo menos uma camada apresentando as propriedades barreira, ou seja, muito pouco permeável aos
10 fluidos de automóveis, especialmente aos combustíveis.

De acordo com um primeiro modo de realização, a camada barreira pode assim ser constituída de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos um polímero escolhido entre um polímero fluorado e um copolímero de
15 etileno e de vinilálcool (EVOH).

Vantajosamente, o polímero fluorado é escolhido entre polifluoreto de vinilideno (PVDF), o copolímero de etileno e de tetrafluoroetileno (ETFE), o copolímero de etileno, de tetrafluoroetileno e de hexafluoropropileno (EFEP-C). O
20 polímero fluorado pode ser funcionalizado. Pode-se especialmente utilizar um PVDF funcionalizado anidrido.

De preferência, a camada barreira é constituída de uma composição compreendendo majoritariamente, um copolímero EVOH.

De acordo com um segundo modo de realização, a camada
25 barreira aos fluidos automóveis pode ser constituída de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos uma poliamida escolhida entre uma poliamida cristalina com poucos carbonos, possuindo de preferência as porções
30 aromáticas, e uma liga de pelo menos uma poliamida com

poucos carbonos, possuindo de preferência porções aromáticas e poliolefina.

Em uma variante mais particularmente preferida, a camada barreira é constituída de uma composição
5 compreendendo majoritariamente, pelo menos uma poliamida com poucos carbonos, cujo número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio é inferior a 9, de preferência inferior a 8,5, de preferência inferior a 7,5, e eventualmente uma poliamida compreendendo porções
10 aromáticas.

As poliamidas com poucos carbonos, eventualmente muito cristalinas, eventualmente à base de porções aromáticas são materiais podendo apresentar as propriedades barreiras mais interessantes. De fato, as poliamidas são de mais barreiras
15 que são com poucos carbonos e que são ricos em porções aromáticas.

Se o fluido a transportar ou armazenar é um combustível constituído de grandes moléculas como os diesel e biodiesel (mistura de diesel clássica e de ésteres
20 graxo), os materiais à base de poliamidas com muitos carbonos são plenamente suficientes em termo de propriedade barreira, ou seja, que são muito pouco permeáveis aos fluidos.

Portanto, para este caso de figura, a estrutura
25 bicamada de acordo com a invenção pode não ser constituído das duas camadas, ditas interna e externa.

A estrutura de acordo com a invenção pode, portanto ser constituída:

- de uma camada, dita interna constituída de uma
30 composição comportando uma poliamida com muitos carbonos e

um estabilizante orgânico e,

- uma camada dita externa compreendendo uma composição comportando uma poliamida com muitos carbonos e um estabilizante à base de cobre.

5 A poliamida com muitos carbonos pode ser por exemplo, uma PA12.

A presença de um material barreira é um necessária, se os combustíveis ou fluidos (que são destinados a ser transportados ou armazenados na estrutura multicamada) compreendem pequenas moléculas como as gasolinas e biogasolinas (misturas de gasolina clássica e de álcool).

Em uma variante da invenção, a camada barreira aos fluidos de automóveis pode ser formada pela camada, dita interna.

15 De acordo com esta variante, a composição da camada interna é formada por um polímero fluorado, tal como definido acima como o tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno EFEP-C (Estrutura 4, Anexo 1) ou polifluoreto de vinilideno PVDF, pode ser inútil acrescentar um estabilizante orgânico a esta composição para reforçar sua resistência ao envelhecimento, pois alguns destes polímeros são suficientemente resistentes em si.

Em outra versão vantajosa da invenção, a estrutura pode, além disso compreender pelo menos uma camada de ligante, disposta entre as camadas ditas interna e externa.

Em particular, quando for necessário fazer aderir uma camada à base de poliamida com muitos carbonos e uma camada à base de poliamida com poucos carbonos ou à base de EVOH, então, vantajosamente, a camada de ligante é constituída de

uma composição escolhida entre uma mistura de copoliamidas 6/12, de uma rica em porções 6, a outra rica em porções 12, uma poliolefina funcionalizada e uma mistura de várias poliamidas com uma poliolefina funcionalizada.

5 O ligante pode assim compreender uma ou várias poliamidas, copoliamidas, polipropileno enxertado, sozinhos, em mistura com aditivos.

Poderá especialmente se reportar aos exemplos de composições de ligantes figurantes nos exemplos.

10 De acordo com este último modo de realização, as estruturas podem ser constituídas de 3 camadas quanto na camada externa: uma camada resistente de poliamida com muitos carbonos compreendendo o estabilizante à base de cobre, uma camada de ligante intermediária e na camada: uma
15 camada de poliamida barreira, cujo número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio é inferior a 9, podendo compreender um estabilizante orgânico. De acordo com um modo de realização preferido, a poliamida barreira possui porções aromáticas.

20 Se a poliamida barreira for associada a uma poliolefina muito cristalina, o efeito barreira é ainda reforçado, em particular na hipótese onde o biocombustível, especialmente a biogasolina, contém uma alta taxa de etanol. De fato, tal composição à base de um polímero
25 polar, tal como uma homopoliamida com poucos carbonos alifática, e um polímero fortemente cristalino, mas apolar, tal como um polietileno de elevada densidade (PEHD) ou um homopolipropileno, é particularmente próprio a oferecer uma barreira a frente de uma mistura de hidrocarbonetos
30 apolares e de álcool polar, tal como a biogasolina. Como

poliamida barreira, pode-se certamente também considerar uma poliamida possuindo as porções aromáticas, e de preferência com poucos carbonos.

Quando uma camada de EVOH é utilizado como camada 5 barreira, uma ou várias camadas de ligante podem ser igualmente necessárias.

Se intercala-se uma camada de EVOH entre a camada de poliamida barreira internamente e a camada de ligante intermediária, obtém-se as estruturas muito pouco 10 permeáveis aos fluidos. O efeito barreira às biogasolinas (gasolinas comportando o álcool, especialmente o etanol) será tanto mais marcado que o EVOH será rico em porções hidróxido de vinila e pobre em porções etileno. Por exemplo, um EVOH a 24% de etileno será mais um eficiente 15 que um EVOH a 44% de etileno. Além disso, um EVOH rico em porções hidróxido de vinila e pobre em porções etileno será ainda mais resistente nas gasolinas que a temperatura destas últimas particularmente será elevada.

Assim, pode-se distinguir as estruturas com 4 camadas 20 e as estruturas com 5 camadas simétricas com uma poliamida com muitos carbonos como na camada externa. Estas últimas estruturas são mais resistentes em choque, resistência ao $ZnCl_2$ e em resistência aos peróxidos.

De acordo com um outro modo de realização, a estrutura 25 pode compreender, entre as camadas ditas interna e externa, pelo menos uma das camadas sucessivas a seguir:

- de maneira opcional, uma primeira camada de ligante, disposta sobre a camada interna,
- pelo menos uma camada intermediária, e
- 30 - de maneira opcional, uma segunda camada de ligante

disposta entre a camada intermediária e a camada externa.

De acordo com um outro modo de realização, cada camada intermediária pode compreender:

- seja uma composição adesiva ou ligante,

5 - seja um material barreira, podendo ser escolhido entre:

10 - seja as composições à base de copolímeros de etileno e de vinilálcool (EVOH), de poliamidas com poucos carbonos, de poliamidas amorfas de elevada Tg (80-200°C), tal como as coPA6.I, I sendo o ácido tereftálico, de poliftalamidas semicristalinas, sozinhas, em mistura, ou suas composições a base de olefina(s) funcionalizada (s) ou não, de plastificante, modificante choque, estabilizante e outros aditivos ou de poliamida A, tal como foi definido acima,

15 - seja as composições à base de polímeros funcionalizados pelo anidrido ou por uma outra função reativa com as extremidades de cadeia amina ou ácido como os polímeros fluorados, tais como o polifluoreto de vinilideno (PVDF) funcionalizado, o copolímero de etileno e tetrafluoroetileno (ETFE) funcionalizado, o copolímero de etileno, de tetrafluoroetileno e de hexafluoropropileno (EFEP) funcionalizado, o polisulfeto de fenileno (PS) funcionalizado, o naftalato de polibutileno (PBN) funcionalizado.

25 Por "funcionalizado", entende-se a presença de funções reativas podendo reagir com as extremidades de cadeias dos polímeros que constituem a outra camada.

30 De acordo com um outro modo de realização, a fase contínua de cada uma das camadas da estrutura pode ser constituída de poliamida.

A fim de garantir a integridade física da estrutura multicamada e evitar os problemas como, por exemplo, os vazamentos na conexão, as composições das camadas, e em particular as dos ligantes, serão de preferência tais que a
5 força de escamação (do menos forte das interfaces) seja de pelo menos 20N/cm (escamação realizada a 50mm/min sob um ângulo de 90°) após imersão da estrutura no biodiesel B30 durante 200h a 80°C.

A espessura das camadas ditas interna e externa da
10 estrutura de acordo com a invenção pode ser compreendida entre 50 e 950 µm, limites compreendidos.

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

15 A invenção refere-se igualmente a utilização da estrutura, tal como foi definida acima para o transporte ou o armazenamento de líquidos, em particular de fluidos presentes nos veículos e outros meios de locomoção.

Os fluidos visados podem ser um fluido polar e/ou
20 apolar e pode especialmente ser escolhido entre um óleo, um líquido de freio, das soluções de ureia, dos líquidos de resfriamento à base de glicol, dos combustíveis, e particularmente biocombustíveis.

Entre biocombustíveis, pode-se citar as misturas de
25 gasolinas e de álcool e particularmente os biodieseis que são as misturas de diesel e de éster de origem vegetal. Pode-se citar os óleos vegetais de colza (chamado RME) e de soja (chamado SME).

Os exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção
30 sem contudo apresentar um caráter limitativo.

EXEMPLOS

1/Exemplos de composições

Os exemplos de composições de camadas compatíveis com as estruturas multicamadas conforme a invenção e utilizadas nos exemplos de tubos multicamadas são dados a seguir.

As composições são preparadas tipicamente por composição em extrusora, técnica conhecida pelo homem da técnica. As variantes são possíveis como a técnica do "dry-blend" em língua inglesa. As composições termoplásticas dos exemplos são fabricadas pela técnica da composição em extrusora bi-parafuso corotativo engrenante do tipo Werner & Plfleiderer Super-Compounder de 40mm uma vazão de 70 kg/h, uma velocidade de 300 rpm. A temperatura da máquina depende do tipo de polímero considerado. Assegura-se que os polímeros da composição são bem fundidos pela máquina, ou seja, que a máquina encontra-se a uma temperatura suficientemente superior a temperatura de fusão do polímero possuindo a temperatura de fusão mais elevada da composição.

Para as composições contendo a PA11, PA12, PA6, PA610, PA612, PA614, MXD6, EVOH, PVDF, amPASA a composição é realizada colocando a extrusora a 270°C sobre as suas zonas aquecimento.

Para as composições à base de PA1210T, de ETFE, é necessário trabalhar a 280°C.

Para as composições à base de PPA, PPAa, é necessário trabalhar a 310°C.

Para as composições à base de PPAb, é necessário trabalhar a 320°C.

PA1210T-Cu designa um coPA12/10.T, isto é, uma

copoliamida 12 com 50% em mol de 10.T, 10.T correspondendo à diamina linear em C10 e T ao ácido tereftálico, esse copolímero de Mn 20000, esse copolímero sendo estabilizado por 0,5% de estabilizante a base de iodeto de cobre e de potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba). Este estabilizante é constituído de 10% de iodeto de cobre, de 80% de iodeto de potássio, e 10% de estearato de zinco.

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), e de 0,5% de estabilizador a base de iodeto de cobre e potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PA11Choc designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 20% 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 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PA11CCu 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 butilo/anidrido em relação mássica 79/18/3 (MFI 5 a 190°C sob 2,16 Kg), e 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PA11CTL 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 butilo/anidrido em relação mássica 79/18/3 (MFI 5 a 190°C sob 2,16 Kg), e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA11ChocTL. designa uma composição à base de 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 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

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 de potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PA11CuB. designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 7% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida) e 0,5% de estabilizante Bruggolen H3373 do tipo mineral da sociedade Bruggemann.

PA11CuBH. designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 7% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida) e de 0,5% de estabilizante Bruggolen H3337 do tipo mineral da sociedade Bruggemann.

PA11BCu. 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 EPR funcionalizado Exxelor VA1801 (sociedade Exxon) e de 0,5% de estabilizante à base de iodeto de cobre e de potássio do tipo Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PA1010Cu designa uma composição à base de poliamida 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 Polyadd P201 (sociedade Ciba).

PPAd. 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 Polyadd P201 (sociedade Ciba).

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% 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), de 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

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), de 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 175°C.

PA1210T-TL. designa um coPA11/10.T, isto é, uma copoliâmida 11 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 1,2% de estabilizantes orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), de 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA11CTL. 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 butilo/anidrido em relação mássica 79/18/3 (MFI 5 a 190°C sob 2,16 Kg), e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA11Choc-TL. designa uma composição à base de 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 Great Lakes), de 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade

Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA11CondTL. designa uma composição à base de poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000, contendo 7% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), 15% de EPR 5 funcionalizado Exxelor VA1801 (sociedade Exxon), 18% de negro de carbono tipo Ensaco 250 da sociedade 3M, 0,5% de estabilizante do tipo fenol Irganox 1010 da sociedade Ciba.

PA6OyE. designa uma liga composta de uma matriz de poliamida 6 de Mn 18000 (por exemplo, o Ultramid B3 da 10 sociedade BASF), e 25% de hdPE (polietileno de elevada densidade) de densidade 0,96 e de índice de fluidez 0,3 (a 190°C sob 2,16kg), de 10% de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon), de 8% de plastificante BBSA (benzil butil sulfonamida), de 1,2% de estabilizantes 15 orgânicos constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes), de 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba), tudo somando 100%.

PA6a. designa uma composição à base de poliamida 6 de 20 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), de 0,2% de 25 fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

PA6pl 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 30 constituídos de 0,8% de fenol (Lowinox 44B25 da sociedade

Great Lakes), de 0,2% de fosfito (Irgafos 168 da sociedade Ciba), de 0,2% de antiUV (Tinuvín 312 da sociedade Ciba). A temperatura de fusão desta composição é de 215°C.

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 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvín 312 da sociedade Ciba).

PPAa. designa uma composição à base de poliftalamida do tipo coPA6.T/6.I/6.6 Amodel EXT1800 da sociedade Solvay.

PA6Oy designa uma mistura composta de uma matriz de poliamida 6 de Mn 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 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 Tinuvín 312 da sociedade Ciba), tudo somando 100%.

PPAOyTL. designa uma liga composta de uma matriz em poliftalamida do tipo copoliamida 6.T/6 Ultramid TKR4351 da sociedade BASF, e 20% de hdPE (polietileno de elevada densidade) de densidade 0,96 e de índice de fluidez 0,3 (a 190°C sob 2,16kg), de 15% 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).

PVDFf designa uma composição à base de PVDF de MFI 5 (a 235°C, sob 5kg) funcionalizado pelo anidrido maléico até 5 0,5% mássica.

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.

10 EVOH designa um copolímero de etileno vinil álcool, por exemplo, Soarnol DC3203F da sociedade Nippon Gosei.

EVOH24 designa um copolímero de etileno vinil álcool, por exemplo, EVAL M100B da sociedade Kuraray, de uma percentagem molar de 24% de etileno, uma temperatura de 15 fusão de 195°C, e de MFR (Melt Flow Rate) de 2,2 g/10min a 210°C, de acordo com ISO1133.

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 20 fusão desta composição é de 194°C.

EVOHim. designa uma composição à base de EVOH e modificante choque de EPR funcionalizado Exxelor VA1803 (sociedade Exxon).

EFEP-C. designa uma composição antiestática à base de 25 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.

amPASAa designa uma composição à base de poliftalamida 30 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 Polyadd P201 (sociedade Ciba). A temperatura de transição vítrea desta composição amorfa é de 115°C.

Ligantes

| | |
|------------|---|
| Ligante 1 | PA6.10 + 18%PA6 + 18%PA12 + 10%CoPE/EA/MAH Lotader + stabl 1% |
| Ligante 2 | PA6.12 + 18%PA6 + 18%PA12 + 10%CoPE/EA/MAH Lotader + stabl 1% |
| Ligante 3 | PA6.14 18%PA6 + 18%PA12 + 10%CoPE/EA/MAH Lotader + stabl 1% |
| Ligante 4 | PA6.10 + 18%PA6 + 18%PA12 + 10%CoPE/EA/MAH Lotader + StabCu 0.7% |
| Ligante 5 | PA6.12 + 18%PA6 + 18%PA12 + 10%EPR1 + StabCu 0.7% |
| Ligante 6 | 28% PA6.10 + 18%PA6 + 18%PA12 + 10%hdPEf + 25%hdPE + stabl 1% |
| Ligante 7 | 12%PA6.10 + 24%PA6 + 10%CoPE/EA/MAH (Lotader) + 45% PA11 + 8% plastificante + 1%Stab 1 |
| Ligante 8 | 12% PA6.10 + 24%PA6 + 10%CoPE/EA/MAH (Lotader) + 45% PA12 + 8% plastificante + 1%Stab 1 |
| Ligante 9 | 12% PA6.10 + 41%PA6f + 10%CoPE/EA/MAH (Lotader) + 24% PA12 + 12% plastificante + 1%Stab 1 |
| Ligante 10 | 12% PA6.12 + 41%PA6f + 10%CoPE/EA/MAH (Lotader) + 24% PA12 + 12% plastificante + 1%Stab 1 |

| | |
|------------|--|
| Ligante 11 | 12% PA6.12 + 41,3%PA6f + 10% EPR1 + 24% PA12 + 12% plastificante + 0,7%Stab Cu |
| Ligante 12 | 45%PA6.12 + 18%PPA + 10% EPR1 + 18% PA12 + 8% plastificante + 1%Stab 1 |

Com

PA6.10 significando Poliamida 6.10 de Mn (massa molecular em número) 30000 e tendo um excedente de extremidade de cadeia amina NH₂ em relação à extremidade de cadeia COOH, a concentração em extremidade de cadeia NH₂ sendo de 45 µeq/g. 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 NH₂ em relação à extremidade de cadeia COOH, a concentração em extremidade de cadeia NH₂ sendo de 47 µeq/g. 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 extremidade de cadeia amina NH₂ em relação à extremidade de cadeia COOH, a concentração em extremidade de cadeia NH₂ sendo de 45 µeq/g. Sua entalpia de fusão é de 66 kJ/kg.

PA6. significando Poliamida 6 de Mn (massa molecular em número) 28000. Sua entalpia de fusão é de 68 kJ/kg.

PA12. significando Poliamida 12 de Mn (massa molecular em número) 35000. Sua entalpia de fusão é de 56 kJ/kg.

PA11. significando Poliamida 11 de Mn (massa molecular em número) 29000. Sua temperatura de fusão é de 178°C e sua entalpia de fusão é de 56 kJ/kg.

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

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

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.

10 EPR1. designando um copolímero de etileno e de propileno com caráter elastomérico funcionalizado por um grupo reativo com 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.

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

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

25 Stab1. 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.

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

30 Plastificante designando o benzil butil sulfonamida

(BBSA)

Ligante COPA. designa uma composição à base de 40% copoliâmida 6/12 (de razão 70/30 em massa) de Mn 16000, e de 40% copoliâmida 6/12 (de razão 70/30 em massa) de Mn 5 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 10 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, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 15 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA610 + PA12. designa uma composição à base de PA610 (de Mn 30000, e como definido em outro) e de 36% de PA12 (de Mn 35000, e como definido em outro) e 1,2% de estabilizantes orgânicos (constituídos de 0,8% de fenol 20 Lowinox 44B25 da sociedade Great Lakes, de 0,2% de fosfito Irgafos 168 da sociedade Ciba, de 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

Ligante PA6 + PA12 + modificante choque designa uma composição à base de 40% PA6 (de Mn 28000, e como definido 25 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, 30 0,2% de antiUV Tinuvin 312 da sociedade Ciba).

2/ Exemplos de estruturas multicamadas de acordo com a invenção

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

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

Os exemplos figuram na tabela 1.

Na tabela 1, figura a descrição dos tubos multicamadas, com a natureza química cada uma das camadas, sua posição, e sua espessura respectiva.

A camada dita externa é a camada em contato com o ar, a camada dita interna é a camada em contato com o fluido rico em espécies peroxidadas e/ou seus produtos radicalares procedentes de sua decomposição, estes fluidos sendo em particular os fluidos de automóveis, particularmente os biocombustíveis, ainda mais particularmente os biodiesel.

Os contra-exemplos, ainda chamados exemplos comparativos, figuram na sequência dos exemplos na tabela 2.

Na tabela 3, figuram os resultados das experiências efetuadas sobre cada um dos tubos definidos na tabela 1. As experiências efetuadas são definidas abaixo. As 2 propriedades esperadas do tubo multicamada permitindo resolver o problema técnico:

- a boa resistência ao envelhecimento oxidativo associado a

- uma boa resistência ao peróxido
são testadas.

Figuram seguidamente de outras propriedades vantajosas, tais como a medida da força de escamação para
5 avaliar a adesão entre as camadas da estrutura, tornando a estrutura multicamada ainda a preencher sua função de veicular (ou armazenar) os fluidos de automóveis, em particular biocombustíveis, particularmente os biodieseis.

Os resultados das experiências efetuadas sobre cada um
10 dos tubos dos contra-exemplos figuram na tabela 4.

As estruturas dos contra-exemplos conduzem a piores resultados que as estruturas de acordo com a invenção. Por exemplo, a estrutura do contra-exemplo 3 da tabela 2: monocamada de PA11-TL, comparada com a estrutura 60 da
15 tabela 1: bicamada PA11Cu/PA11-TL conduz a piores resultados em termos de envelhecimento oxidativo.

Na tabela 5, são detalhados os parâmetros de extrusão das estruturas 5 (estrutura a 5 camadas), 13 (estrutura a 4 camadas), 25 (estrutura a 3 camadas) e 58 (estrutura a 2
20 camadas) definidos na tabela 1.

Na tabela 3, os significados dos termos empregados são os seguintes.

Envelhecimento oxidativo.

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

este valor.

Escala de valores qualitativos:

TB+ = muito muito bom corresponde a superior a 1750

5 TB = muito bom corresponde a compreendido entre 700 e 1750

B = bom corresponde a compreendido entre 400 e 700 excluído

AB = bastante corresponde a compreendido entre 200 e 400 excluído

10 M = ruim/insuficiente corresponde a compreendido entre 100 e 200 excluído

TM = muito ruim corresponde a inferior a 100

Resistência ao Peróxido.

Trata-se da resistência da estrutura multicamada ao fluido peroxidado, este último em contato com a camada interna. Realiza-se o teste a seguir para simular um combustível rançoso. O tubo multicamada é posto ao contato internamente com biocombustível peroxidado de índice PON de cerca de 200 (PON = Peroxyde Number ou número de peróxido).
15 Este biocombustível é composto de uma mistura de óleo combustível B e metanol de composição mássica 85% e 15%. Para 1 litro deste biocombustível, acrescenta-se 19,2 ml de solução a 80% CHPO (cumeno hidro peróxido), 0,73g de estearato de cobre e 3 ml de ácido acético. Isso dá
20 biocombustível de PON de cerca de 200.

O tubo é exposto durante um certo tempo a este biocombustível a 80°C, a temperatura do ar exterior sendo igualmente de 80°C. Recolhe-se regularmente o tubo e efetua-se um choque DIN a -40°C para avaliar seu estado de
30 degradação. Observa-se a meia-vida, esta corresponde ao

tempo onde atinge-se 50% de fratura. Quanto mais a meia-vida é elevada, melhor é a resistência do tubo.

Se é superior a 1000h, é excelente (chamado TB).

Entre 400 e 1000 h, é satisfatória (chamado B).

5 Entre 200 e 400h, é média e aceitável com os biocombustíveis menos instáveis (chamado AB).

Entre 100 e 200, é ruim e inaceitável (chamado M).

A menos de 100h, é muito ruim (chamado TM).

Adesão.

10 Traduz-se pela medida da força de escamação, expressa em N/cm, e medida sobre o tubo tendo sofrido um acondicionamento de 15 dias a 50% de umidade relativa a 23°C. O valor dado refere-se a interface mais baixa, isto é, a menos aderente da multicamada, onde tem maior risco de
15 descolamento. Efetua-se a escamação à interface fazendo uma das partes sofrer uma tração sob um ângulo de 90° e a uma velocidade de 50mm/min.

Relata-se o valor de adesão em N/cm. Um valor de adesão superior a 30 N/cm é plenamente satisfatório.

20 Vantajosamente, as estruturas multicamadas de acordo com a invenção poderão apresentar as propriedades a seguir, além das propriedades esperadas descritas acima.

Barreira biogasolina CE10.

O efeito barreira é descrito qualitativamente e
25 quantitativamente por uma medida de permeação. Quanto mais a permeabilidade ou permeação é baixa, melhor é o desempenho barreira. Trata-se de uma medida da permeação dinâmica no combustível CE10 a 40°C em g.mm/m²/24h. O combustível CE10 compreende 10% de etanol e 90% de gasolina
30 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, tem o ar.

Barreira diesel.

A permeabilidade do diesel e do biodiesel é baixa, o efeito barreira é fácil de obter. Sinaliza-se qualitativamente se o efeito barreira é suficiente.

Resistência $ZnCl_2$.

Trata-se da resistência ao cloreto de zinco. Os tubos, previamente curvados com um raio de curvatura de 40mm, são imersos em uma solução a 50% de $ZnCl_2$. Observa-se o tempo ao final do qual aparecem as fissuras ou a primeira fratura.

Os critérios de apreciação são os seguintes.

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

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

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

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

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

Flexibilidade.

A flexibilidade do tubo multicamada é descrita de maneira qualitativa e quantitativa. Uma boa flexibilidade é vantajosa para a montagem sobre o veículo.

Por boa flexibilidade, entende-se um módulo de flexão de menos de 1000 MPa medido de acordo com a norma ISO178.

TB = 300-500 MPa

B+ = 500-700 MPa

B = 700-900 MPa

AB = 900-1200 MPa

M = 1500-2000 MPa

TM ≥ 2000 MPa

Antiestático.

Esta coluna exhibe 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 resistividade superficial inferior ou igual a 10^6 ohm. Este caráter pode portanto ser uma vantagem suplementar em certos casos.

Temperatura de serviço.

Esta coluna indica a temperatura máxima que pode 10 suportar o tubo multicamada sem derreter ou deformar-se muito. Uma temperatura elevada é uma vantagem suplementar no caso da situação onde o ambiente motor está particularmente quente.

3/ Exemplo de fabricação das estruturas multicamadas:15 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 com mandris espirais.

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

- um conjunto fieira-punção, situado na extremidade de 25 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;

- um recipiente vazio com um nível de depressão 30 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, 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;

- 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, 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 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 3 apresentando de maneira detalhada os parâmetros de extrusão utilizados para os exemplos 58 (2 camadas), 25 (3 camadas), 13 (4 camadas) e 5 (5 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.

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

5 A velocidade de parafusos das extrusoras depende da espessura da camada e do 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
10 serem suficientemente superiores a temperatura de fusão das composições consideradas, de modo que permaneçam ao estado fundido, evitando assim que elas solidifiquem e bloqueiem a máquina.

Para as composições PA11, PA12, PA6, PA610, PA612,
15 PA614, EVOH, PVDF, é necessário garantir tipicamente uma temperatura de cerca de 240°C, ou mesmo até 260°C se o produto é particularmente viscoso. Para isso, regula-se pelo menos uma parte das zonas aquecimento da máquina, em particular a parte à jusante do parafuso e a ferramenta à
20 jusante (cabeça de extrusão e conexão) a cerca de 240°C, de maneira a obter a temperatura de mistura 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
25 310°C. Para as composições à base de PPAb, é necessário trabalhar a cerca de 320°C.

Para estes quatro exemplos específicos, como para todos os outros, os tubos, que respondem as características descritas no presente pedido de patente, foram recolhidos,
30 os parâmetros de extrusão estabilizados, as dimensões dos

tubos visadas que não evoluem mais no tempo. O diâmetro é controlado por um medidor de diâmetro laser instalado no final da linha.

4/ Testes comparativos

5 As experiências a seguir foram efetuadas sobre dois tubos de acordo com a técnica anterior (monocamada) e sobre um tubo tendo uma estrutura multicamada de acordo com a invenção:

10 Exp 1: o teste do envelhecimento oxidativo ao ar quente, como definido acima, foi utilizado.

Exp 2: teste da resistência aos peróxidos, tal como o definido acima, foi utilizado. É precisado que os resultados similares em resistência aos peróxidos são suscetíveis de serem obtidos com um tubo que teria sido 15 imerso neste mesmo biocombustível a 80°C.

Exp 3: O teste misto com o ar quente ao exterior do tubo e o combustível peroxidado ao interior do tubo é uma combinação dos 2 testes precedentes. Faz-se circular o combustível peroxidado a uma temperatura de 80°C. Ao 20 exterior, tem o ar quente a 150°C (casos de uma linha de alimentação de combustível).

| | Exp 1 : Resistência ao ar quente sobre as 2 faces | Exp 2 : Resistência aos peróxidos sobre face interna | Exp3 : Resistência mista ao ar quente (externo)/ peróxidos (interno) |
|---------------------------------|---|---|--|
| Tubo monocamada em PA com um | Muito bom (2000h) | Ruim (< 200h ...) | Ruim (< 200h ...) |

| | | | |
|---|----------------------------|------------------------|---------------------------|
| estabilizante mineral ao Cu <u>Cx2 : PA11Cu</u> | | | |
| Tubo monocamada em PA com um estabilizante orgânico (TL) <u>Cx3 : PA11-TL</u> | Bom (400h) | Muito bom (> 1000h) | Médio (320h) |
| Tubo multi-camada de acordo com a invenção <u>Ex 60 : PA11Cu (ext)/PA11 TL (int)</u> | Bom a muito bom (1550h) | Muito bom (> 1000h) | Bom a Muito bom (850h) |

Testes similares foram conduzidos com tubos comportando mais de duas camadas, em particular os testes dos contra-exemplos Cx 16 e Cx 17 e do exemplo 5.

| | Exp 1 | Exp 2 | Exp 3 |
|-------|---------|-----------|---------------|
| Cx 16 | AB, 350 | TB, >1000 | Média (275h) |
| Cx 17 | TB, 900 | M, < 200 | Ruim (< 200h) |
| 5 | TB, 700 | TB, >1000 | Bom (600h) |

Os resultados das tabelas acima mostram efetivamente a real sinergia entre as composições das camadas ditas interna e externa, os resultados obtidos durante as experiências 3 sendo bem superiores, tanto do ponto de vista do envelhecimento oxidativo como da resistência aos peróxidos e, que tenha ou não presença de pelo menos uma camada intermediária, na espécie de uma camada de EVOH, e de duas camadas de ligante.

TABELA 1

| ex n° | camada externa | camadas intermediárias | | camada interna | espessuras µm |
|-------|----------------|------------------------|--------|----------------|-------------------|
| 1 | PA11Cu | Ligante 1 | PVDFf | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 2 | PA11Cu | Ligante 1 | ETFE | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| | camada externa | camada intermediária | | camada interna | |
| 3 | PA11Cu | Ligante 1 | | EFEP-C | 850/50/100 |
| | camada externa | | | camada interna | |
| 4 | PA11Cu | | | EFEP-C | 900/100 |
| | camada externa | Camadas intermediárias | | camada interna | |
| 5 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 6 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH24 | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 7 | PA12-Cu | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 8 | PA11Choc | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 9 | PA11Choc | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 10 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOHim | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| 11 | PA11-Cu | Ligante 1 | EVOHim | Ligante 1 | 400/50/100/50/400 |
| | camada externa | Camadas intermediárias | | camada interna | |
| | | | | camada interna | |

| ex nº | camada externa | camadas intermediárias | | | camada interna | | espessuras µm |
|-------|----------------|------------------------|---------|-----------|----------------|------------|-----------------------|
| 12 | PA11-Cu | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | PA11Choc | PA11CondTL | 400/50/100/50/325/75 |
| 13 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH | PA60yE | Ligante 1 | PA11-TL | 225/50/100/350/50/225 |
| | camada externa | camadas intermediárias | | | camada interna | | |
| 14 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH | | PA60yE | | 425/50/100/425 |
| 15 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH24 | | PA60yE | | 425/50/100/425 |
| 16 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOHim | | PA60yE | | 425/50/100/425 |
| 17 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH | | PPAb | | 425/50/100/425 |
| | camada externa | camada intermediária | | | camada interna | | |
| 18 | Ligante 4 | EVOH | | | Ligante 1 | | 450/100/450 |
| 19 | Ligante 5 | EVOH | | | Ligante 2 | | 450/100/450 |
| | camada externa | camadas intermediárias | | | camada interna | | |
| 20 | PA11Cu | Ligante 1 | PPAa | | PA60yE | | 425/50/100/425 |
| 21 | PA11Cu | Ligante 1 | amPASAA | | PA60yE | | 425/50/100/425 |
| | camada externa | camada intermediária | | | camada interna | | |
| 22 | PA11Cu | Ligante 1 | | | PA6a | | 475/50/475 |
| 23 | PA11Cu | Ligante 1 | | | PPAa | | 475/50/475 |

| ex n° | camada externa | camadas intermediárias | camada interna | espessuras μm |
|-------|----------------|------------------------|----------------|--------------------------|
| 24 | PA11Cu | Ligante 1 | PPAb | 475/50/475 |
| 25 | PA1210T-Cu | Ligante 1 | PPAb | 475/50/475 |
| | camada externa | camada intermediária | camada interna | |
| 26 | Ligante 5 | PPAa | Ligante 1 | 450/100/450 |
| | camada externa | camada intermediária | camada interna | |
| 27 | PA11Cu | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 28 | PA11CuB | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 29 | PA11CuBH | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 30 | PA11BCu | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 31 | PA11CCu | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 32 | PA1210T-Cu | Ligante 1 | PA60Y | 475/50/475 |
| 33 | PA1010Cu | Ligante 2 | PA60Y | 475/50/475 |
| 34 | PA1012Cu | Ligante 2 | PA60Y | 475/50/475 |
| 35 | PA11Cu | Ligante coPA | PA60Y | 475/50/475 |
| 36 | PA11Cu | Ligante PPg | PA60Y | 475/50/475 |
| 37 | PA11Cu | Ligante PA610 + PA6 | PA60Y | 475/50/475 |
| 38 | PA11Cu | Ligante PA610 + PA12 | PA60Y | 475/50/475 |

| ex nº | camada externa | camadas intermediárias | camada interna | espessuras µm |
|-------|----------------|---------------------------------------|----------------|-------------------|
| 39 | PA11Cu | Ligante PA6 + PA12 + modificante choc | PA6OY | 475/50/475 |
| 40 | PA11Cu | Ligante 1 | PA6OYE | 475/50/475 |
| 41 | PA11Cu | camadas intermediárias | Camada interna | 475/50/325/150 |
| 42 | PA11Choc | Ligante 1 | PA6OY | 475/50/475 |
| 43 | PA11Choc | Ligante 1 | PA6OYE | 475/50/475 |
| 44 | PA11Cu | camadas intermediárias | camada interna | 475/50/325/150 |
| 45 | PA11Choc | Ligante 1 | PA11-TL | 225/50/450/50/225 |
| 46 | PA11Cu | Ligante 1 | PA11-TL | 225/50/450/50/225 |
| 47 | PA11Cu | Ligante 1 | PA11-TL | 390/50/120/50/390 |
| 48 | PA11Cu | Ligante 1 | PA11-TL | 390/50/120/50/390 |
| 49 | PA11Cu | Ligante 1 | PPAOYTL | 475/50/475 |

| ex n° | camada externa | camadas intermediárias | camada interna | espessuras μm |
|-------|----------------|------------------------|----------------|--------------------------|
| | camada externa | Camada intermediária | camada interna | |
| 50 | Ligante 4 | PA6OY | Ligante 1 | 250/500/250 |
| 51 | Ligante 5 | PA6OY | Ligante 2 | 250/500/250 |
| 52 | Ligante 4 | PA6OY | Ligante 3 | 250/500/250 |
| | camada externa | | camada interna | |
| 53 | Ligante 4 | PPAa | | 500/500 |
| 54 | PA1210T-Cu | PPAa | | 500/500 |
| | camada externa | | camada interna | |
| 55 | PA11Cu | Ligante 6 | | 500/500 |
| | camada externa | Camada intermediária | camada interna | |
| 56 | PA11Cu | Ligante 1 | PA11-TL | 475/50/475 |
| 57 | PA11Cu | Ligante 6 | PA11-TL | 475/50/475 |
| | camada externa | | camada interna | |
| 58 | Ligante 4 | Ligante 1 | | 500/500 |
| 59 | Ligante 5 | Ligante 6 | | 500/500 |
| | camada externa | | camada interna | |
| 60 | PA11Cu | PA11-TL | | 500/500 |

| ex nº | camada externa | camadas intermediárias | camada interna | espessuras µm |
|-------|----------------|------------------------|----------------|---------------|
| 61 | PA11Choc | PA11-TL | | 500/500 |
| 62 | PA11Cu | PA1210T-TL | | 500/500 |
| 63 | PA1210T-Cu | PA1210T-TL | | 500/500 |
| 64 | PA11CCu | PA11-TL | | 500/500 |
| 65 | PA11CCu | PA11CTL | | 500/500 |
| 66 | PA11Choc | PA11CTL | | 500/500 |
| 67 | PA11Choc | PA11ChocTL | | 500/500 |
| 68 | PA11Cu | PA11CondTL | | 950/50 |
| | camada externa | Camada intermediária | Camada interna | |
| 69 | PA11Cu | PA11Choc | PA11CondTL | 900/50/50 |
| | camada externa | | camada interna | |
| 70 | PPAd | | PPAb | |
| | | | | |
| 71 | PA12-Cu | Ligante 9 | PA12-TL | 250/500/250 |
| 72 | PA12-Cu | Ligante 10 | PA12-TL | 250/500/250 |
| 73 | PA12-Cu | Ligante 11 | PA12-TL | 250/500/250 |
| 74 | PA12-Cu | Ligante 12 | PA12-TL | 250/500/250 |

| ex nº | camada externa | camadas intermediárias | | | camada interna | espessuras µm |
|-------|----------------|------------------------|----------|-----------|----------------|---------------------|
| | | Ligante | EVOH | PA6pLE | | |
| 75 | PA12-Cu | Ligante 1 | EVOH | PA6pLE | PPAb | 400/50/100/350/100 |
| 76 | PA12-Cu | Ligante 9 | EVOH 100 | Ligante 9 | PPAb | 250/200/100/350/100 |
| 77 | PA12-Cu | Ligante 11 | EVOH | PPAb | Ligante 9 | 200/200/100/100/400 |
| 78 | PA12-Cu | Ligante 1 | PA6pLE | PPAb | | 250/50/450/250 |
| 79 | PA12-Cu | Ligante 1 | PPAb | PA6pLE | | 350/50/200/400 |

TABELA 2

Contra-exemplos

| Cx | | | | | | Espeçsura em µm : |
|-----|-------------|--|--|--|--|-------------------|
| Cx1 | PA12-Cu | | | | | 1000 |
| Cx2 | PA11Cu | | | | | 1000 |
| Cx3 | PA11-TL | | | | | 1000 |
| Cx4 | PA11 CondTL | | | | | 1000 |
| Cx5 | PA11Choc | | | | | 1000 |

| | | | | | | | | | | | |
|------|----------------------------------|------------------------|------|-----------|--|--|--|--|-------------------|---------|----------------|
| Cx6 | PA11CCu | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx7 | mistura 50:50 PA11CCu+PA11CTL | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx8 | Ligante 1 | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx9 | Ligante 2 | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx10 | Ligante 4 | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx11 | Ligante 5 | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx12 | PA6OY | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx13 | PA6a | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx14 | PPAb | | | | | | | | 1000 | | |
| Cx15 | PPAa | | | | | | | | 1000 | | |
| | camada externa | camadas intermediárias | | | | | | | | | camada interna |
| Cx16 | PA11-TL | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | | | | | 400/50/100/50/400 | PA11-TL | |
| Cx17 | PA11Cu | Ligante 1 | EVOH | Ligante 1 | | | | | 400/50/100/50/400 | PA11Cu | |
| | camada externa | Camada intermediária | | | | | | | | | camada |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| | | 1000 | | bom, <30 | e | | | | |
| 6 | B, 600 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B | | |
| 7 | B, 450 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B | | |
| 8 | TB, 850 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B | | |
| 9 | TB, 975 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B | | |
| 10 | TB 850 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B+ | | |
| 11 | B 475 | B, > 400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B | sim | |
| 12 | B 475 | B, > 400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | TB | B | sim | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| | | | | bom, <30 | e | | | | |
| 13 | TB, 750 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | TB | B+ | | |
| | | | | | | | | | |
| 14 | B, 650 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 15 | B, 575 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 16 | TB, 725 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | M | B+ | | |
| | | | | | | | | | |
| 17 | TB, 775 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | AB | AB | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 18 | B, 400 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | AB | | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| 19 | AB, 350 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | AB | | | |
| 20 | TB, 1050 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | M | AB | | |
| 21 | TB, 850 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | AB | | |
| 22 | AB, 375 | AB, > 200 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TM | B+ | | |
| 23 | TB, 800 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | AB | AB | | |
| 24 | TB, 875 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | AB | AB | | |
| 25 | TB, 725 | B, >400 | >30 | muito | suficiente | AB | AB | | > 200°C |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| | | | | bom, <30 | e | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 26 | AB, 325 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente e | AB | | | |
| | | | | | | | | | |
| 27 | TB, 1100 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente e | M | B | | |
| | | | | | | | | | |
| 28 | TB, 900 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente e | M | B | | |
| | | | | | | | | | |
| 29 | TB, 850 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente e | M | B | | |
| | | | | | | | | | |
| 30 | TB, 950 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente e | M | B | | |
| | | | | | | | | | |
| 31 | TB, 1100 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente e | M | B | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|
| 32 | B, 675 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | > 200°C |
| 33 | TB, 750 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 34 | TB, 825 | B, >400 | >30 | bom, <100 | | M | B | | |
| 35 | TB, 1000 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 36 | B, 675 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 37 | TB, 850 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 38 | TB, 950 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 39 | TB, 1000 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |

| ex nº | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | Tº de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| 40 | TB, 1300 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B+ | | |
| 41 | B, 550 | AB, > 200 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 42 | TB, 1200 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B | | |
| 43 | TB, 1450 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | M | B+ | | |
| 44 | TB, 1000 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | AB | B | | |
| 45 | TB, 1750 | TB, > | >30 | bom, <100 | suficiente | TB | AB | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| | | 1000 | | | e | | | | |
| 46 | TB, 1350 | TB, > 1000 | >30 | bom, <100 | suficient e | TB | AB | | |
| 47 | TB, 1425 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficient e | TB | AB | | |
| 48 | TB, 1225 | TB, > 1000 | >30 | muito bom, <30 | suficient e | TB | AB | | |
| 49 | TB, 1325 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficient e | AB | AB | | |
| | | | | | | | | | |
| 50 | AB, 325 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficient e | AB | AB | | |
| 51 | AB, 200 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficient e | AB | AB | | |
| 52 | B, 475 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficient e | AB | AB | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|
| 58 | B, 450 | B, >400 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | AB | B | | |
| 59 | B, 475 | B, >400 | >30 | bom, <100 | suficiente | AB | B | | |
| 60 | TB, 1550 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 61 | TB+, 2350 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 62 | TB, 1150 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 63 | TB, 775 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | > 220°C |
| 64 | TB, 1200 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| 65 | TB, 1750 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 66 | TB+, 2800 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 67 | TB+, 3100 | TB, > 1000 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B+ | | |
| 68 | B, 625 | B, >400 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B | sim | |
| 69 | TB, 925 | B, >400 | >30 | Medíocre, > 100 | suficiente | TB | B | sim | |
| 70 | B+, >400 | TB, >1000 | >30 | nc | suficiente | TB | M | | |
| 71 | B+, >400 | TB, >1000 | >30 | nc | suficiente | TB | M | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasoli na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| 72 | B+, >400 | TB, >1000 | >30 | nc | suficiente | TB | M | | |
| 73 | B+, >400 | TB, >1000 | >30 | nc | suficiente | TB | M | | |
| 74 | B+, >400 | TB, >1000 | >30 | nc | suficiente | TB | M | | |
| 75 | B+, >400 | B, >400 | >30 | muito bom, <3 | suficiente | AB | M | | |
| 76 | B+, >400 | B, >400 | >30 | muito bom, <3 | suficiente | AB | M | | |
| 77 | B+, >400 | B, >400 | >30 | muito bom, <3 | suficiente | M | M | | |
| 78 | B+, >400 | B, >400 | >30 | muito bom, <30 | suficiente | AB | M | | |
| 79 | B+, >400 | AB, >200 | >30 | muito | suficiente | TM | M | | |

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adesão | Barreira biogasolina na CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade de | Antiestático | T° de serviço |
|-------|--------------------------|----------------------|--------|------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|
| | | | | bom, <30 | e | | | | |

TABELA 4

Contra-exemplos

| ex n° | Envelhecimento oxidativo | Resistência Peróxido | Adhêsion | Barreira biogasolina CE10 | Barreira Diesel | Resistência ZnCl2 | Flexibilidade | Antiestático |
|-------|--------------------------|----------------------|----------|---------------------------|-----------------|-------------------|---------------|--------------|
| Cx1 | TB, 1600 | TM, <100 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx2 | TB+, 2000 | M, <200 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx3 | B, 400 | TB, > 1000 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx4 | M, 175 | B, >400 | | | | | | |
| Cx5 | TB+, 3100 | M, <200 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |

| | | | | | | | | |
|------|-----------|------------|--|-----------------|------------|--|--|--|
| Cx6 | TB+, 2100 | TM, <100 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx7 | TB, 1400 | TM, <100 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx8 | M, 110 | B, >400 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx9 | M, 125 | B, >400 | | | | | | |
| Cx10 | B, 550 | TM, <100 | | Medíocre, > 100 | suficiente | | | |
| Cx11 | | TM, <100 | | | | | | |
| Cx12 | M, 150 | B, >400 | | bom, <100 | suficiente | | | |
| Cx13 | TM, <75 | M, <200 | | | | | | |
| Cx14 | M, 175 | B, >400 | | muito bom, <30 | suficiente | | | |
| Cx15 | M, <200 | B, >400 | | | | | | |
| Cx16 | AB, 350 | TB, > 1000 | | muito bom, <30 | suficiente | | | |
| Cx17 | TB, 900 | M, <200 | | muito bom, <30 | suficiente | | | |

| | | | | |
|-------------------|-----------|--------|--------|---------|
| Torque% | 38 | 24 | 28 | 30 |
| Pressão, kPa | 29900 | 14200 | 19400 | 35100 |
| Extrusora 2 | Ligante 2 | EVOH | PA60Y | PA11-TL |
| Z1, °C | 170 | 200 | 200 | 190 |
| Z2, °C | 190 | 220 | 220 | 240 |
| Z3, °C | 210 | 240 | 240 | 240 |
| Z4, °C | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Z5, °C | 240 | 240 | 240 | 240 |
| Rotação par., rpm | 17 | 32,5 | 30,3 | 56,7 |
| Torque% | 33 | 28 | 18 | 52 |
| Pressão, kPa | 7300 | 8300 | 8100 | 12800 |
| Extrusora 3 | EVOH | PA11Cu | PA11Cu | PA11Cu |
| Z1, °C | 170 | 190 | 200 | 190 |
| Z2, °C | 190 | 210 | 220 | 240 |
| Z3, °C | 210 | 230 | 240 | 240 |
| Z4, °C | 230 | 240 | 250 | 240 |
| Z5, °C | 240 | 240 | 250 | 240 |
| Z6, °C | 240 | 240 | 250 | 240 |

| | | | | |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Z7, °C | 240 | 240 | 250 | 240 |
| Rotação par., rpm | 9,6 | 28,6 | 32,3 | 27,4 |
| Torque% | 40 | 40 | 32 | 32 |
| Pressão, kPa | 9700 | 28100 | 10000 | 13000 |
| Extrusora 4 | Ligante 1 | Ligante 1 | Ligante 1 | Ligante 1 |
| Z1, °C | 190 | 190 | 200 | 190 |
| Z2, °C | 220 | 210 | 220 | 240 |
| Z3, °C | 230 | 230 | 240 | 240 |
| Z4, °C | 240 | 260 | 250 | 240 |
| Z5, °C | 240 | 260 | 270 | 240 |
| Rotação par., rpm | 27 | 12,4 | 12,1 | 35,4 |
| Torque% | 7 | 28 | 15 | 34 |
| Pressão, kPa | 2200 | 8500 | 8400 | 21200 |
| Extrusora 5, externa | PAl1Cu | PAl1Cu | PAl1Cu | PAl1Cu |
| Z1, °C | 170 | 190 | 200 | 190 |
| Z2, °C | 200 | 210 | 220 | 240 |
| Z3, °C | 220 | 220 | 240 | 240 |
| Z4, °C | 240 | 230 | 250 | 240 |

| | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Z5, °C | 240 | 240 | 240 | 250 | 240 |
| Z6, °C | 240 | 240 | 240 | 250 | 240 |
| Z7, °C | 240 | 240 | 240 | 250 | 240 |
| Rotação par., rpm | 37,3 | 38,3 | 32,8 | 32,1 | 32,1 |
| Torque% | 30 | 38 | 28 | 23 | 23 |
| Pressão, kPa | 7400 | 28700 | 9800 | 10800 | 10800 |
| Cabeça de coextrusão | | | | | |
| Temp. °C | 240 | 260 | 260 | 250 | 250 |
| Ferramenta | | | | | |
| Z1, °C | 240 | 260 | 260 | 250 | 250 |
| Z2, °C | 240 | 260 | 260 | 250 | 250 |
| Z3, °C | 230 | 260 | 260 | 250 | 250 |
| Calibração | | | | | |
| Diâmetro calibre, mm | 9 | 8,85 | 9,5 | 9 | 9 |
| Vazão de exsudação, Vh | 36 | 36 | 44 | 70 | 70 |
| Distância calibre-fieira, mm | 60 | 35 | 30 | 70 | 70 |
| Depressão, Pa | 10000 | 8000 | 5000 | 12000 | 12000 |
| Linha | | | | | |

| | | | | |
|----------------------------|----|----|----|----|
| Velocidade de linha, m/min | 20 | 20 | 20 | 20 |
|----------------------------|----|----|----|----|

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura multicamada caracterizada pelo fato de compreendendo pelo menos duas camadas:

- uma camada, dita interna, destinada a estar em
5 contato com um fluido, constituída de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos uma poliamida e pelo menos um estabilizante orgânico, e não compreendendo cobre, e

- uma camada, dita externa, destinada a estar em
10 contato com o ar, constituída de uma composição compreendendo majoritariamente pelo menos uma poliamida e pelo menos um estabilizante à base de cobre.

2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição da camada, dita
15 interna, não compreende além disso nenhum outro metal de transição.

3. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a composição constituindo a
20 camada, dita externa, compreende majoritariamente pelo menos uma poliamida com muitos carbonos, possuindo um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio de pelo menos 9, e de preferência de pelo menos 10.

4. Estrutura, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a poliamida é escolhida
25 entre a PA11, a PA12, a PA10.10, a PA10.12, a PA6.18, a PA10.T, a coPA12/10.T, a coPA11/10.T e suas misturas.

5. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizada pelo fato de que
30 o estabilizante à base de cobre é escolhido entre os halogenados de cobre, o acetato de cobre, os halogenados de

cobre ou de o acetato de cobre em mistura com pelo menos um halogenado de metal alcalino, e suas misturas, de preferência as misturas de iodeto de cobre e de iodeto de potássio (CuI/KI).

5 6. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizada pelo fato de que o estabilizante orgânico é escolhido entre os antioxidantes fenólicos, os antioxidantes do tipo amina, os estabilizantes do tipo fosfito, os HALS, os absorventes UV
10 e suas misturas.

 7. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que compreende, além disso, pelo menos uma camada barreira aos fluidos de automóveis, especialmente aos
15 combustíveis, constituída de uma composição compreendendo pelo menos um polímero escolhido entre um copolímero EVOH, uma poliamida ou uma mistura de poliamidas, a referida poliamida sendo uma poliamida com poucos carbonos cujo número médio de átomo de carbono por átomo de nitrogênio é
20 inferior a 9, e de preferência compreendendo porções aroruimticas.

 8. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que compreende além disso, pelo menos uma camada de
25 ligante constituída de uma composição escolhida entre uma mistura de copoliamidas 6/12, poliolefina funcionalizada e uma mistura de uma ou várias poliamidas com poliolefina funcionalizada.

 9. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizada pelo

fato de que a ou as poliamidas majoritárias presentes nas composições constituindo as camadas apresentam uma entalpia de fusão superior ou igual a 25J/g (DSC).

5 10. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que a ou as poliamidas majoritárias presentes nas composições constituindo as camadas apresentam uma temperatura de fusão superior ou igual a 170°C.

10 11. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que a estrutura consiste em:

- uma camada, dita interna constituída de uma composição compreendendo pelo menos uma poliamida com muitos carbonos, compreendendo um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio de pelo menos 9 e um estabilizante orgânico e,

15 20 - uma camada, dita externa constituída de uma composição compreendendo pelo menos uma poliamida com muitos carbonos, compreendendo um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio de pelo menos 9 e um estabilizante à base de cobre.

12. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que a estrutura consiste em:

25 - uma camada, dita interna constituída de uma composição compreendendo pelo menos uma poliamida possuindo as porções aromáticas e um estabilizante orgânico,

- uma camada intermediária de ligante, como definido na reivindicação 8, e

30 - uma camada, dita externa constituída de uma

composição compreendendo pelo menos uma poliamida com muitos carbonos, compreendendo um número médio de átomos de carbono por átomo de nitrogênio de pelo menos 9 e um estabilizante à base de cobre.

5 13. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que apresentando-se sob a forma de um tubo, de um recipiente, de um filme ou de uma placa, de preferência de um tubo.

10 14. Utilização da estrutura de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizada pelo fato de ser para o transporte ou o armazenamento de fluidos, em particular presentes nos veículos.

15 15. Utilização, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o fluido é escolhido entre um óleo, um líquido de freio, as soluções de ureia, os líquidos de resfriamento à base de glicol, dos combustíveis, e particularmente biocombustíveis, e ainda
20 mais particularmente os biodieseis.

RESUMO**ESTRUTURA DE MULTICAMADAS COMPREENDENDO AO MENOS UMA CAMADA
ESTABILIZADA**

A invenção trata-se de uma estrutura multicamada
5 compreendendo pelo menos duas camadas:

- uma camada, dita interna, destinada a estar em
contato com um líquido, compreendendo uma composição
compreendendo pelo menos um polímero e não compreendendo
cobre, e

10 - uma camada, dita externa, destinada a estar em
contato com o ar, compreendendo uma composição que contém
pelo menos um polímero e pelo menos um estabilizante à base
de cobre.

A invenção trata-se igualmente de um tubo
15 compreendendo tal estrutura multicamada assim como sobre
sua utilização para o transporte ou o armazenamento de
fluidos.