



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

(21) **PI0617667-4 A2**

(22) Data de Depósito: 17/10/2006
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
B32B 1/08 2006.01
B32B 27/34 2006.01
B32B 27/32 2006.01
F16L 11/04 2006.01
B32B 27/08 2006.01

(54) Título: **TUBULAÇÃO MULTICAMADA
ANTIESTÁTICO À BASE DE POLIAMIDA PARA A
TRANSFERÊNCIA DE FLUÍDOS**

(30) Prioridade Unionista: 18/10/2005 FR 05 10582, 12/01/2006
US 60/758,517, 12/01/2006 US 60/758,517, 18/10/2005 FR 05 10582

(73) Titular(es): Arkema France

(72) Inventor(es): Benoît Brule, Gaëlle Bellet, Jean-Jacques Flat,
Nicolas Amouroux

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006051041 de 17/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/057584 de 24/05/2007

(57) Resumo: TUBULAÇÃO MULTICAMADA ANTIESTÁTICO À BASE DE POLIAMIDA PARA A TRANSFERÊNCIA DE FLUIDOSA presente invenção refere-se a uma tubulação multicamada, compreendendo sucessivamente em sua direção radial do exterior para o interior: uma camada externa (1) em poliamida 11 ou 12, uma camada de ligante, uma camada eventual de EVOH, uma camada eventual em PA 6 ou em mistura de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 e fase dispersada po- liolefina, uma camada interna à base de PA 6 em contato com o fluido transportado. De acordo com a invenção, a camada interna compreende em peso, o total sendo 100%: 40 a 65% de PA 6, O a 20% de PEHD, 10 a 30% de pelo menos um polímero P1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos, pelo menos um do PEHD e de P1 sendo funcionalizado nototal ou em parte, 5 a 30% de um material eletrocondutor. A tubulação da presente invenção é muito pouco permeável a gasolina particularmente aoshidrocarbonetos e aos seus aditivos, em particular os álcoois como o metanol e o etanol ou ainda os éteres como o MIBE ou o ETBE. Essas tubulações têm também uma boa manutenção aos combustíveis e aos óleos de lubrificação do motor. Essa tubulação apresenta propriedades mecânicas muito boas à baixa ou à alta temperatura. A invenção se refere também àutilização dessas tubulações para o transporte de gasolina.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**TUBULAÇÃO MULTICAMADA ANTIESTÁTICO À BASE DE POLIAMIDA PARA A TRANSFERÊNCIA DE FLUIDOS**".

5 A presente invenção refere-se a uma tubulação multicamada antiestática à base de poliamida para a transferência de fluidos.

A título de exemplo de tubulações para a transferência de fluido, podem-se citar as tubulações para a gasolina, e em particular para levar a gasolina do reservatório até o motor dos automóveis. A título de outros exemplos de transferência de fluido, podem-se citar os fluidos usados na "*Fuel Cell*" (pilha a combustível), o sistema a CO₂ para o resfriamento e o ar condicionado, os sistemas hidráulicos, o circuito de resfriamento, o ar condicionado, e as transferências de potência à média pressão. A circulação desses fluidos pode gerar cargas eletrostáticas, cujo acúmulo pode levar a uma descarga elétrica. Isto é importante para os fluidos que podem se inflamar facilmente como gasolina.

15 Por razões de segurança e de preservação do meio ambiente, os fabricantes de automóveis impõem a essas tubulações de gasolinas ao mesmo tempo características mecânicas como a resistência à explosão e a flexibilidade com uma boa manutenção aos choques a frio (-40 °C), assim como à temperatura elevada (125 °C), e também uma permeabilidade muito pequena aos hidrocarbonetos e a seus aditivos, em particular os álcoois como o metanol e o metanol. Essas tubulações devem também ter uma boa manutenção aos combustíveis e aos óleos lubrificantes do motor. Nos veículos automóveis, sob o efeito da bomba de injeção, a gasolina circula à grande velocidade nas canalizações que ligam o motor ao reservatório. Em certos casos, o atrito gasolina/parede interna da tubulação pode gerar cargas eletrostáticas, cujo acúmulo pode levar a uma descarga elétrica (faísca) capaz de inflamar a gasolina com consequências catastróficas (explosão). Também, é necessário tornar condutora a superfície interna da tubulação em contato com a gasolina.

30 Essas tubulações são fabricadas por co-extrusão das diferentes camadas, segundo as técnicas habituais dos termoplásticos. A presente in-

venção se refere mais particularmente às tubulações condutoras à base de poliamidas para o transporte de gasolina e, em particular, para levar a gasolina do reservatório de um automóvel até o motor.

5 Dentre as características do caderno de encargos das tubulações de gasolina, cinco são particularmente difíceis de obter conjuntamente de forma simples:

- manutenção aos choques a frio (-40°C), a tubulação não se parte;
- manutenção aos combustíveis;
- 10 - manutenção à temperatura (125°C);
- muito baixa permeabilidade à gasolina;
- uma boa estabilidade dimensional da tubulação em utilização com a gasolina.

15 Nas tubulações multicamadas de estruturas diversas, a manutenção aos choques a frio permanece imprevisível antes de ter realizado os testes normais de resistência aos choques a frio.

É conhecido baixar a resistividade superficial de resinas ou materiais poliméricos, incorporando-lhes materiais condutores e/ou semicondutores, tais como o negro-de-fumo, as fibras em aço, as fibras de carbono, as partículas (fibras, plaquetas, esferas) metalizadas com ouro, prata ou níquel. Dentre esses materiais, o negro-de-fumo é mais particularmente empregado, por razões econômicas e de facilidade de utilização. Com exceção de suas propriedades eletrocondutoras particulares, o negro-de-fumo se comporta como uma carga, tal como, por exemplo o talco, a cal, o caulim, o que leva a um aumento do módulo de flexão do polímero, no qual se acrescentou negro-de-fumo. Assim, a incorporação de negro-de-fumo em uma poliamida pode fragilizá-lo e a tubulação que compreende essa camada pode não resistir mais ao choque.

25 O pedido de patente EP 1036967 descreve uma tubulação multicamada à base de poliamidas, caracterizada pelo fato de comportar em sua direção radial do interior para o exterior:

- 30 - uma camada interna formada de uma poliamida ou de uma

mistura de poliamida e de poliolefina com matriz poliamida, essa camada comportando uma carga dispersada de negro-de-fumo eletrocondutor produzindo uma resistividade surfática inferior a $10^6 \Omega$;

- uma camada intermediária formada de uma poliamida ou de uma mistura de poliamida e de poliolefina com matriz poliamida, essa camada não comportando negro-de-fumo eletrocondutor ou de quantidade eletricamente significativa desse negro-de-fumo;

- uma camada de ligante;
- uma camada externa de poliamida;

As camadas acima aderindo entre si em sua zona de contato respectiva.

Segundo uma forma particular, a camada interna condutora contém 60 a 70 partes de poliamida, 5 a 15 partes de um compatibilizante e o complemento a 100 em PEHD (polietileno de alta densidade), assim como negro-de-fumo.

O pedido de patente EP 1036968 descreve uma tubulação multicamada a base de poliamida, caracterizada pelo fato de comportar em sua direção radial do interior para o exterior:

- uma primeira camada (1) formada de uma mistura de poliamida P_1 e de poliolefina P_{01} com matriz poliamida P_1 ou uma primeira camada (1) formada de uma poliamida P_1 .

- uma camada (2 bis) formada de EVOH;
- uma camada (2) formada de uma copoliamida;
- uma camada (3) formado de uma poliamida P_3 ;

P_1 e P_3 podendo ser idênticos ou diferentes, as camadas (1), (2 bis) (2) e (3) sendo sucessivas e aderindo entre si em sua zona de contato respectiva.

Segundo uma forma particular, a camada interna condutora contém 60 a 70 partes de poliamida, 5 a 15 partes de um compatibilizante e o complemento a 100 em PEHD (polietileno alta densidade), assim como negro-de-fumo.

O pedido de patente US 2002 0412118 descreve uma tubulação

de gasolina compreendendo, indo do exterior para o interior:

uma camada externa de PA 6.12, uma camada de ligante à base de poliamida poliamina, uma camada de EVOH e uma camada interna em PA 6 em contato com a gasolina. A camada de PA 6 pode ser condutora; nenhuma precisão é dada sobre sua composição.

Descobriu-se então que nas tubulações precedentes, compreendendo, partindo do exterior, uma camada de poliamida, uma camada de ligante, eventualmente uma camada de EVOH, uma camada interna condutora em contato com o fluido transportado e eventualmente uma ou várias outras camadas, submetidas a choques ou outros esforços mecânicos equivalentes, fissuras podiam aparecer e se propagar em toda a estrutura. Descobriu-se que a camada interna em contato com o fluido transportado devia ser formulada, de tal modo que ela não possa ser a origem da fissuração da tubulação.

Também descobriu-se que a camada interna em contato com a gasolina devia necessariamente conter PEHD para melhorar a barreira à gasolina.

A presente invenção se refere a uma tubulação multicamada do tipo precedente, compreendendo sucessivamente em sua direção radial do exterior para o interior:

- uma camada externa (1) em poliamida 11 ou 12;
- uma camada de ligante (2);
- uma camada eventual (3) de EVOH;
- uma camada eventual (4) em PA 6 ou em mistura de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 e fase dispersada poliolefina;
- uma camada interna (5) à base de PA 6 em contato com o fluido transportado.

De acordo com a invenção, a camada interna (5) em contato com o fluido transportado compreende em peso, o total sendo 100%:

- de 40 a 65% (vantajosamente de 45 a 60%) de PA a 6;
- de 0 a 20%, vantajosamente de 1 a 20% (preferencialmente de 5 a 15%) de PEHD;

- de 10 a 30% (vantajosamente 15 a 25%) de pelo menos um polímero P₁ escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos, pelo menos um do PEHD e de P₁ sendo funcionalizado no total ou em parte;

5 - de 5 a 30% (vantajosamente de 15 a 30%, de preferência 17 a 24%) de um material eletrocondutor.

Essa composição de camada interna (5) permite fabricar uma tubulação multicamada que não somente responda perfeitamente às exigências do caderno de encargos das tubulações de gasolina, tais como enunciadas acima, mas que é também dotada de propriedades eletrocondutoras, conservando propriedades de ductilidade a frio.

10

Assim, a tubulação multicamada, de acordo com a invenção, apresenta simultaneamente propriedades condutoras e mecânicas muito boas; observa-se em particular que nenhuma quebra das tubulações multicamadas ocorre, quando dos testes de impacto a -40 °C.

15 De acordo com uma forma particular, a camada interna à base de PA 6 em contato com o fluido transportado compreende em peso, o total sendo 100%:

- de 45 a 49% de PA 6;

- de 8 a 12% de PEHD;

20 - de 18 a 22% de pelo menos um polímero P₁ escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos, pelo menos um do PEHD e de P₁ sendo funcionalizado total ou parcialmente;

- de 20 a 24% de um material eletrocondutor.

25 Essas proporções de material eletrocondutor na composição da camada interna, compreendidas entre 5 e 30% em peso, vantajosamente entre 15 e 30%, de preferência entre 17 e 24% e ainda mais preferencialmente entre 20 e 24%, permitem obter uma resistividade surfática de um valor inferior a 10⁶Ω, valor requerido para uma tubulação multicamada eletrocondutora. A resistividade surfática pode também ser expressa em

30 Ohm/square (em inglês Ohm/esquerda), essa unidade tem a dimensão dos Ohms.

Essas tubulações podem ter um diâmetro externo de 6 a 110 mm e uma espessura da ordem de 0,5 a 5 mm.

Vantajosamente, a tubulação de gasolina, de acordo com a invenção, tem um diâmetro externo que vai de 6 a 12 mm, uma espessura total de 0,8 mm a 2,5 mm. A espessura da camada externa (1) representa entre 25 e 60% da espessura da tubulação. A espessura do conjunto das camadas (4) e (5) representa 30 a 50% da espessura da tubulação. Se a camada (4) estiver presente, a espessura da camada (5) representa vantajosamente 5 a 20% da espessura do conjunto das camadas (4) e (5).

A tubulação da presente invenção é muito pouco permeável à gasolina, em particular aos hidrocarbonetos e a seus aditivos, tais como os álcoois como o metanol e o etanol, ou ainda os éteres como o MTBE ou o ETBE. Essas tubulações têm também uma boa manutenção aos combustíveis e aos óleos de lubrificação do motor.

Essa tubulação apresenta propriedades mecânicas muito boas à baixa ou à elevada temperatura.

Essa tubulação apresenta excelentes propriedades elétricas antes e após o contato com a gasolina. Essa tubulação satisfaz em particular o padrão SAE J 1645.

A invenção se refere também à utilização dessas tubulações para o transporte de gasolina.

Tratando-se da poliamida da camada externa (1), sua viscosidade inerente pode estar compreendida entre 1 e 2 e vantajosamente entre 1,2 e 1,8.

A viscosidade inerente é medida a 20 °C para uma concentração de 0,5% no metacresol. A poliamida da camada externa (1) pode conter de 0 a 30% em peso de pelo menos um produto escolhido dentre os plastificantes e os modificadores de choque para respectivamente 100 a 70% de poliamida. Essa poliamida pode conter os aditivos habituais, tais como anti-UV, estabilizantes, antioxidantes, ignifugantes, etc.

A poliamida da camada externa (1) pode conter pelo menos um produto escolhido dentre os plastificantes, os modificadores de choque e as

poliamidas catalisadas ou não catalisadas.

Tratando-se do plastificante, ele é escolhido dentre os derivados de benzeno sulfonamida, tais como o n-butil benzeno sulfonamida (BBSA), o etil tolueno sulfonamida ou a N-ciclohexil tolueno sulfonamida; os ésteres de ácidos hidróxi benzóicos, tais como o para-hidróxi benzoato de etil-2- hexila e o para-hidróxi benzoato de decil-2 hexila; os ésteres ou éteres do tetra-
5 hidro furfuril álcool, como oligo etileno óxi tetra-hidro furfuril álcool; os ésteres do ácido cítrico ou do ácido hidróxi malônico, tais como o oligo etileno óxi malonato. Podem-se citar também o decil hexil para-hidróxi benzoato e o etil
10 hexil para-hidróxi benzoato. Um plastificante particularmente preferido é a n-butil benzeno sulfonamida (BBSA).

Tratando-se do modificador de choque, podem-se citar, por exemplo, as poliolefinas, as poliolefinas reticuladas, os elastômeros EPR, EPDM, SBS e SEBS, esses elastômeros podendo ser enxertados para facilitar
15 sua compatibilização com a poliamida, os copolímeros com blocos poliamidas e blocos poliéteres. Esses copolímeros com blocos poliamidas e blocos poliéteres são conhecidos em si; eles são também designados pela denominação PEBA (polyéther bloc amide) e vendidos pela requerente com o nome PEBOX®. Podem-se ainda citar os elastômeros acrílicos, por exemplo
20 aqueles do tipo NBR, HNBR, X-NBR. As poliolefinas úteis como modificadores de choque são, por exemplo, os copolímeros etileno - (met) acrilato de alquila - anidrido maléico (ou metacrilato de glicidila). Eles são vendidos pela requerente com o nome de Lotader®.

Tratando-se da poliamida catalisada, é uma poliamida contendo
25 um catalisador de policondensação, tal como um ácido mineral ou orgânico, por exemplo o ácido fosfórico. O catalisador pode ser acrescentado na poliamida após seu preparo por um processo qualquer ou simplesmente, e é o que se prefere, ser o resto do catalisador utilizado para seu preparo. Reações de polimerização e/ou despolimerização poderão muito substancialmente
30 ocorrer durante a mistura dessa poliamida catalisada e poliamida da camada externa. A quantidade de catalisador pode estar compreendida entre 5 e 15000 ppm de ácido fosfórico em relação à poliamida catalisada. A

quantidade desse catalisador pode ser até 3000 ppm e vantajosamente entre 50 e 1000 ppm. Para outros catalisadores, por exemplo o ácido bórico, os teores serão diferentes e poderão ser escolhidos de forma apropriada, segundo as técnicas habituais da policondensação das poliamidas.

5 A proporção de plastificante pode estar compreendida (em peso) entre 0 e 15% (vantajosamente entre 4 e 8%), o modificador de choque entre 0 e 20% (vantajosamente entre 5 e 15%), a poliamida catalisada entre 0 e 20% (vantajosamente entre 10 e 20% e, de preferência, entre 12 e 17%), e o complemento a 100% em poliamida da camada externa.

10 Vantajosamente, a poliamida da camada externa é PA 12. Caso seja acrescentada poliamida catalisada nessa poliamida então essa poliamida catalisada é vantajosamente a PA 11.

Tratando-se das composições da camada externa, elas podem ser preparadas por mistura no estado fundido dos constituintes, segundo as técnicas habituais das matérias termoplásticas. A camada externa pode também compreender aditivos habituais das poliamidas, tais como estabilizantes UV, antioxidante, pigmentos, ignifugantes.

Tratando-se da camada (2) de ligante, designa-se assim qualquer produto que permita a adesão das camadas entre si. Podem-se citar a título e exemplo as poliolefinas enxertadas e as copoliamidas. Pode-se ainda citar a título de exemplo a copoliamida 6/12, que é uma copoliamida da caprolactama e do laurillactama. As proporções de caprolactama e de laurillactamo podem variar de 20 a 80% em caprolactama para respectivamente 80 a 20% de laurillactamo. Vantajosamente, é uma mistura de uma copoliamida 6/12 rica em 6 e de uma copoliamida 6/12 rica em 12. Tratando-se da mistura de copoliamidas 6/12, uma compreendendo em peso mais de 6 do que de 12 e a outra mais de 12 do que de 6, a copoliamida 6/12 resulta da condensação da caprolactama com a laurillactama. É claro que "6" designa os motivos derivados do caprolactama e "12" designa os motivos derivados da laurillactama. Não se sairia do âmbito da invenção, caso a caprolactama lactama fosse substituída total ou parcialmente pelo ácido amino capróico; da mesma forma, a laurillactama poderia ser substituída total ou parcialmente

pelo ácido amino do decanóico. Essas copoliamidas podem compreender outros motivos, contanto que as relações das proporções de 6 e de 12 sejam respeitadas.

Vantajosamente, a copoliamida rica em 6 compreende 50 a 90% em peso de 6 para respectivamente 50 a 10% de 12.

Vantajosamente, a copoliamida rica em 12 compreende 50 a 90% em peso de 12 para respectivamente 50 a 10% de 6.

Quanto às proporções da copoliamida rica em 6 e da copoliamida rica em 12, elas podem ser, em peso, de 30/70 a 70/30% e, de preferência, de 40/60 a 60/40.

Essas misturas de copoliamidas podem também compreender até 30 partes em peso de outras (co)poliamidas ou de poliolefinas enxertadas para 100 partes da copoliamidas ricas em 6 e ricas em 12.

Essas copoliamidas têm uma temperatura de fusão (norma DIN 53736B) compreendida entre 60 e 200 °C e sua viscosidade relativa em solução pode estar compreendida entre 1,3 e 2,2 (norma DIN 53727, solvente m-cresol, concentração 0,5 g/100 ml, temperatura 25 °C, viscosímetro Ubbelohde). Sua reologia no estado fundido é, de preferência, próxima daquela dos materiais das camadas adjacentes. Esses produtos são fabricados pelas técnicas habituais das poliamidas. Processos são descritos nas patentes US 4224864, US 4483975, US 474139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 e US 5254641.

Podem-se ainda citar os ligantes descritos no pedido de patente US 2002/0142118, cujo conteúdo é incorporado no presente pedido. São poliamidas poliaminas preparadas a partir de poliaminas que têm pelo menos 4 átomos de nitrogênio e, seja de lactamas, seja de uma mistura de diaminas e de diácidos. Essas poliamidas poliaminas podem ser em mistura com poliamidas, tais como PA 12, PA 6.12 e eventualmente modificadores de choque, tais como EPR e EPR enxertado.

Essa camada de ligante pode conter estabilizantes. De acordo com uma forma da invenção, essa camada de ligante pode conter pelo menos um modificador de choque. Esse modificador de choque pode ser esco-

lhido dentre os modificadores de choque descritos mais acima para a camada externa (1).

Tratando-se da camada (3), o copolímero EVOH é também denominado copolímero etileno-acetato de vinila saponificado. O copolímero etileno-acetato de vinila saponificado a empregar, segundo a presente invenção, é um copolímero que tem um teor em etileno de 20 a 70% em mols, de preferência de 25 a 45% em mols, o grau de saponificação de seu componente acetato de vinila não sendo inferior a 95% em mols. Dentre esses copolímeros saponificados, aqueles que têm índices de fluidez a quente no intervalo de 0,5 a 100 g/10 minutos são particularmente úteis. Vantajosamente o MFI é escolhido entre 5 e 30 (g/10 minutos a 230 °C sob 2,16 kg), "MFI" abreviação de "Melt Flow index" designa o índice de fluidez não estado fundido.

Naturalmente que esse copolímero saponificado pode conter pequenas proporções de outros ingredientes comonômeros, aí compreendidas α -olefinas, como o propileno, o isobuteno, o α -octeno, o α -dodeceno, o α -octadeceno, etc... ácidos carboxílicos insaturados ou seus sais, ésteres alquílicos parciais, ésteres alquílicos completos, nitrilas, amidas e anidridos desses ácidos, e ácidos sulfônicos insaturados ou seus sais.

A camada de EVOH pode ser constituída de misturas à base de EVOH. Quanto às misturas à base de EVOH, são tais que o EVOH forma a matriz, isto é, ele representa pelo menos 40% em peso da mistura e, de preferência, pelo menos 50%. Os outros constituintes da mistura são escolhidos dentre as poliolefinas, as poliamidas, os modificadores de choque, eventualmente funcionalizados. O modificador de choque pode ser escolhido dentre os elastômeros, os copolímeros do etileno e de uma olefina tendo de 4 a 10 átomos de carbono (por exemplo os copolímeros etileno-octeno) e os polietilenos de densidade muito baixa. A título de exemplo de elastômeros, podem-se citar o EPR e o EPDM. EPR (abreviação de Ethylene Propylene Rubber) designa os elastômeros etileno-propileno e EPDM designa os elastômeros etileno - propileno - dieno monômero. A título de exemplo, podem-se citar as misturas compreendendo em peso 50 a 95% de EVOH para respectivamente

te 50 a 5% de EPR enxertado, vantajosamente 60 a 95% de EVOH, para respectivamente 40 a 5% de EPR enxertado e, de preferência, 75 a 95% de EVOH, para respectivamente 25 a 5% de EPR enxertado.

A título de exemplo das misturas à base de EVOH, podem-se
5 ainda citar as composições que compreendem:

- 50 a 95% em peso de um copolímero EVOH;
- 5 a 50% em peso de um elastômero eventualmente funcionalizado total ou parcialmente ou de uma mistura de um elastômero funcionalizado e de um outro elastômero não funcionalizado.

10 Tratando-se da camada (4), esta pode ser em PA 6 ou em uma mistura de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6, e fase dispersada poliolefina. Nas misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 e fase dispersada poliolefina, o termo poliolefina designa tanto homopolímeros quanto copolímeros, termoplásticos tanto quanto elastômeros. São, por exemplo, copolímeros do etileno e de uma alfa olefina. Essas poliolefinas podem ser PE,
15 EPR e EPDM. Elas podem ser funcionalizadas total ou parcialmente. A fase dispersada pode ser uma mistura de uma ou várias poliolefinas não funcionalizadas e de uma ou várias poliolefinas funcionalizadas. Vantajosamente, a matriz PA 6 representa 50 a 85%, em peso para respectivamente 50 a
20 15% de fase dispersada. De preferência, a PA 6 representa 55 a 80% em peso para respectivamente 45 a 20% de fase dispersada.

Segundo uma forma preferida, as misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 compreendem em peso, o total sendo 100%:

- 50 a 90% (vantajosamente 60 a 80%) de PA 6;
- 25 1 a 35% (vantajosamente 10 a 30%) de PEHD;
- 1 a 30% (vantajosamente 5 a 25%) de pelo menos um polímero P1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos;
- pelo menos um do PEHD e de P1 sendo funcionalizado total ou parcialmente.

30 Vantajosamente, o modificador de choque é escolhido dentre os elastômeros e os polietilenos de densidade muito baixa.

Tratando-se do modificador de choque e inicialmente dos elas-

tômeros, podem-se citar os polímeros blocos SBS, SIS, SEBS e os elastômeros etileno/propileno (EPR) ou etileno/propileno/dieno (EPDM). Quanto aos polietilenos de densidade muito baixa, são, por exemplo, metallocenos de densidade, por exemplo, entre 0,860 e 0,900.

- 5 Utiliza-se vantajosamente um elastômero etileno/propileno (EPR) ou etileno/propileno/dieno (EPDM). A funcionalização pode ser fornecida por enxerto ou copolimerização com o ácido carboxílico insaturado.

 Não se sairia do âmbito da invenção, utilizando-se um derivado funcional desse ácido. Exemplos de ácido carboxílico insaturados são aque-
10 les que têm 2 a 20 átomos de carbono, tais como os ácidos acrílico, metacrílico, maléico, fumárico e itacônico. Os derivados funcionais desses ácidos compreendem, por exemplo, os anidridos, os derivados ésteres, os derivados amidas, os derivados imidas e os sais metálicos (tais como os sais de metais alcalinos) dos ácidos carboxílicos insaturados.

- 15 Ácidos de carboxílicos insaturados, tendo de 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, particularmente seus anidridos, são monômeros de enxertos particularmente preferidos. Utiliza-se vantajosamente o anidrido maléico.

 A proporção do conjunto do PEHD funcionalizado e de P1 funcionalizado em relação ao conjunto do PEHD funcionalizado e não funcionalizado e P1 funcionalizado e não funcionalizado pode estar compreendido
20 (em peso) entre 1 e 80%, vantajosamente entre 5 e 70% e, de preferência, entre 20 e 70%. Em outros termos, a proporção de PEHD e de P1 que são funcionalizados em relação à quantidade total de PEHD e P1 pode estar
25 compreendida (em peso) entre 1 e 80%, vantajosamente entre 5 e 70% e, de preferência, entre 20 e 70%.

 O preparo das misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 pode ser feito por mistura dos diferentes constituintes no estado fundido nas aparelhagens habituais da indústria dos polímeros termoplásticos.

- 30 De acordo com uma primeira forma dessas misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 o PEHD não é enxertado e P1 é uma mistura de um elastômero e de um elastômero não enxertado.

De acordo com uma outra forma dessas misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6, o PEHD não é enxertado e P1 é um polietileno enxertado eventualmente misturado com elastômero.

A título de exemplo de P1, podem-se citar ainda:

- 5 uma mistura (A) de pelo menos um polietileno alta densidade (A1) e de pelo menos um copolímero do etileno (A2), a mistura de (A1) e (A2) sendo co-enxertada por um monômero tal como um ácido ou um anidrido de ácido carboxílico insaturado ou seus derivados e essa mistura (A) co-enxertada tendo uma relação MI_{10}/MI_2 superior a 18,5 (MI_{10} designando o índice de escoamento a 190 °C sob uma carga de 10 kg e MI_2 , o índice sob uma carga de 2,16 kg).

(A2) pode ser escolhido dentre o EPR e o VLDPE, os copolímeros etileno/(met) acrilato de alquila ou os copolímeros etileno/(met) acrilato de alquila/anidrido maléico.

- 15 Vantajosamente, a relação MI_{10}/MI_2 é inferior a 35 e, de preferência, está compreendida entre 22 e 33.

Vantajosamente, MI_{20} da mistura (A) dos polímeros (A1) e (A2) co-enxertados é inferior a 24, MI_{20} designando o índice de escoamento a 190 °C sob uma carga de 21,6 kg.

- 20 A camada (4) pode conter estabilizantes e um ou vários plastificantes.

- Tratando-se da camada interna (5), o polímero P1 foi descrito na camada (4) mais acima. O polímero P1 da camada (5) e aquele da camada (4) podem ser idênticos ou diferentes. As proporções de PEHD e de P1 funcionalizado em relação à quantidade total de PEHD e de P1 podem ser escolhidos nas faixas de valores citados para a camada (4) mais acima. A título de exemplo de material eletrocondutor, podem-se citar o negro-de-fumo, as
- 25 fibras de carbono e as nanotubulações de carbono.

- Utiliza-se vantajosamente um negro-de-carbono escolhido dentre
- 30 aqueles que tem uma superfície BET, medida segundo a norma ASTM D3037-89, de 5 a 200 m²/g e uma absorção de DBP, medida segundo a norma ASTM D 2414-90, e 50 a 300 ml/100g. Esses negros de carbono são

descritos no pedido de patente WO 99-33908, cujo conteúdo é incorporado no presente pedido.

A camada (5) pode conter estabilizantes e um ou vários plastificantes.

- 5 Cinco composições de camada interna (5) foram preparadas. Os diferentes compostos que entram em cada uma das composições são detalhados na tabela abaixo.

Camada inferior (5)% em peso	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5
PA 6 Ultramid B3 de BASF®	47,3	44,3	57,3	64,3	54,3
PEHD 2003 SN 53 de Total petroquímicas	10	5	0	21	14
Compatibilizante	0	0	0	10	0
Negro-de-carbono Ensaco 250 de Timcal®	22	22	22	4	22
Modificador de choque EPRg (Exxelor VA 1803)	20	20	20	0	9
Plastificante (BBSA)	0	8	0	0	0
Estabilizante (Irganox 1098 + Irgafos 168)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

- 10 O negro-de-carbono é fornecido por Timcal sob um nome "Ensaco 250 Granular". A DBP absorção é de 190 ml/g e a superfície BET de aproximadamente 65 m²/g.

O compatibilizante é um copolímero à base de etileno enxertado por anidrido maléico.

- 15 Extrudou-se sobre um equipamento Mc Neil® multicamada a 20 m/min cinco tubulações de diâmetro externo 8 mm e de espessura de 1 mm de estrutura a seguir:

PA 12 (externo)/ligante/EVO/camada (4)/camada (5) e de espessura (em µm) de camadas 400 (externo) 50/100/400/50.

- 20 As tubulações 1 a 5 são idênticas entre si, com exceção da composição da camada interna, de acordo com aquela descrita nos exemplos 1 a 5 respectivamente.

O ligante é uma mistura de (i) 40% em peso de copoliâmida 6/12 a 40% de motivo 6 e (ii) 60% de copoliâmida 6/12 a 70% de motivo 6.

EVOH designa um copolímero EVOH a 32 mol% de etileno ven-

dido com o nome de Soarnol® DC3203F por Nippon Goshei.

A camada (4) é constituída de uma mistura de 65% de PA 6, 15% de PEHD e 20% de EPR enxertado, compreendendo também antioxidante.

- 5 Todas estruturas foram extrudadas sobre um equipamento Mc Neil® multicamada a 20 m/min. Salvo indicação contrária, as percentagens estão em peso.

- 10 Para cada série de tubulações 1 a 5, mediu-se a resistividade de superfície da camada (5) para avaliar as propriedades elétricas das tubulações e processo no teste de choque a -40 °C da norma GM (General Motors) e da norma VW (Volkswagen) para avaliar suas propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos figuram na seguinte tabela.

Tubulação/camada interna	Tubulação 1 (Exemplo 1)	Tubulação 2 (Exemplo 2)	Tubulação 3 (Exemplo 3)	Tubulação 4 (Exemplo 4)	Tubulação 5 (Exemplo 5)
Propriedades elétricas	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Propriedades mecânicas	Sim	Sim	Sim	Sim	Não

- 15 Se para as tubulações 1 a 3, de acordo com a invenção, a resistividade é bem inferior a 10^6 ohms, este não é o caso para a tubulação 4 que comporta apenas uma pequena percentagem ponderal de negro-de-fumo (4% em peso da composição total).

- 20 Por outro lado, as tubulações 1 a 3, de acordo com a invenção, passam pelo teste de choque a -40 °C da norma GM (General Motors) e da norma VW (Volkswagen), contrariamente à tubulação 5.

REIVINDICAÇÕES

1. Tubulação multicamada, compreendendo sucessivamente em sua direção radial do exterior para o interior:
 - uma camada externa (1) em poliamida 11 ou 12;
 - uma camada de ligante (2);
 - uma camada eventual (3) de EVOH;
 - uma camada eventual (4) em PA 6 ou em mistura de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 e fase dispersada poliolefina;
 - uma camada interna (5) à base de PA 6 em contato com o fluido transportado, caracterizada pelo fato de a camada interna (5) à base de PA 6 compreende em peso, o total sendo 100%:
 - de 40 a 65% de PA 6;
 - de 0 a 20% de PEHD, vantajosamente de 1 a 20% de PEHD.
 - de 10 a 30% de pelo menos um polímero P_1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos,
2. Tubulação, de acordo com a reivindicação 1, na qual as proporções da camada (5) são, o total sendo de 100%:
 - 45 a 60% de PA 6;
 - 5 a 15% de PEHD;
 - 15 a 25% de pelo menos um polímero P_1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos,
3. Tubulação, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, na qual a proporção de material eletrocondutor da camada (5) está compreendida entre 15 e 30%.
4. Tubulação, de acordo com a reivindicação 3, na qual a proporção de material eletrocondutor da camada (5) está compreendida entre 17 e 24%.
5. Tubulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 4, na qual a camada (4) as misturas de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 compreendem em peso, o total sendo 100%:

- 50 a 90% de PA 6;

- 1 a 35% de PEHD;

5 - 1 a 30% de pelo menos um polímero P1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos;

pelo menos um do PEHD e de P1 sendo funcionalizado total ou parcialmente.

6. Tubulação, de acordo com a reivindicação 5, na qual as proporções da camada (4) são, o total sendo 100%:

- 60 a 80% de PA 6;

- 10 a 30% de PEHD;

10 - 5 a 25% de pelo menos um polímero P1 escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos;

15 pelo menos um do PEHD e de P1 sendo funcionalizado total ou parcialmente.

7. Tubulação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato da camada interna (5) compreender, além disso, pelo menos um aditivo escolhido dentre os plastificantes e os estabilizantes.

20 8. Utilização de uma tubulação, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, para o transporte de gasolina.

RESUMO

Patente de Invenção: "TUBULAÇÃO MULTICAMADA ANTIESTÁTICO À BASE DE POLIAMIDA PARA A TRANSFERÊNCIA DE FLUIDOS".

A presente invenção refere-se a uma tubulação multicamada, compreendendo sucessivamente em sua direção radial do exterior para o interior: uma camada externa (1) em poliamida 11 ou 12, uma camada de ligante, uma camada eventual de EVOH, uma camada eventual em PA 6 ou em mistura de PA 6 e de poliolefina com matriz PA 6 e fase dispersada poliolefina, uma camada interna à base de PA 6 em contato com o fluido transportado. De acordo com a invenção, a camada interna compreende em peso, o total sendo 100%: 40 a 65% de PA 6, 0 a 20% de PEHD, 10 a 30% de pelo menos um polímero P₁ escolhido dentre os modificadores de choque e os polietilenos, pelo menos um do PEHD e de P₁ sendo funcionalizado no total ou em parte, 5 a 30% de um material eletrocondutor. A tubulação da presente invenção é muito pouco permeável a gasolina particularmente aos hidrocarbonetos e aos seus aditivos, em particular os álcoois como o metanol e o etanol ou ainda os éteres como o MTBE ou o ETBE. Essas tubulações têm também uma boa manutenção aos combustíveis e aos óleos de lubrificação do motor. Essa tubulação apresenta propriedades mecânicas muito boas à baixa ou à alta temperatura. A invenção se refere também à utilização dessas tubulações para o transporte de gasolina.