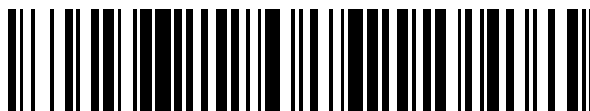


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 076**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 101/06 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2014 PCT/JP2014/073258**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15033982**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2014 E 14842597 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3042758**

54 Título: **Tubo laminado**

30 Prioridad:

04.09.2013 JP 2013182719

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96 Oazakogushi
Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAMURA, KOJI;
OKAMURA, SHIGEKAZU y
FUJII, HIROAKI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 796 076 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tubo laminado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un tubo multicapa.

10 Antecedentes de la técnica

Los tubos usados para las tuberías de automóviles han tenido convencionalmente el problema de oxidarse por los deshielos de carreteras, y en respuesta a las demandas para evitar el calentamiento global y la conservación de la energía, el metal usado convencionalmente como material primario del mismo está reemplazándose por plástico liviano que tiene una resistencia al óxido superior. Aunque los ejemplos de resinas que se usan normalmente para tubos de tubería incluyen resinas a base de poliamida, resinas a base de poliéster saturado, resinas a base de poliolefina y resinas a base de poliuretano termoplástico, en el caso de tubos monocapa que usan estas resinas, el intervalo de aplicación de las mismas es limitado debido a una inadecuada resistencia térmica, resistencia química, y similares.

Además, los tubos usados para las tuberías de automóviles se usan para transferir alcoholes de bajo punto de ebullición, tales como metanol o etanol, o gasolina que contiene oxígeno mezclada con éteres tales como etil t-butil éter, desde los puntos de vista de reducir el consumo de gasolina y aumentar el rendimiento. Además, están implementándose regulaciones de emisiones más estrictas que incluyen la prevención del escape de hidrocarburos volátiles y similares a la atmósfera como resultado de la difusión a través de las paredes de los tubos usados para las tuberías de automóviles desde el punto de vista de evitar la contaminación ambiental. Con respecto a estas regulaciones más estrictas, los tubos monocapa que usan resinas a base de poliamida convencionales, tales como poliamida 11 o poliamida 12 en particular, que tienen una resistencia mecánica, tenacidad, resistencia química y flexibilidad superiores, son inadecuados para evitar la permeación de los productos químicos mencionados anteriormente, y se requieren mejoras particularmente con respecto a evitar la permeación de gasolina que contiene alcohol.

Se han propuesto tubos multicapa como un método para resolver este problema que incorporan una resina que es favorable para evitar la permeación química, cuyos ejemplos incluyen copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH), poli(meta-xililenadipamida) (poliamida MXD6), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(naftalato de butileno) (PBN), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (TFE/HFP, FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-poli(fluoruro de vinilideno) (TFE/HFP/VDF, THV), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-poli(fluoruro de vinilideno)-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE/HFP/VDF/PAVE), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE/PAVE, PFA), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter) (TFE/HFP/PAVE) y copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CTFE/PAVE/TFE, CPT) (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

La polinonametilentereftalamida (PA9T), en particular, está atrayendo la atención como un miembro constituyente del tubo que demuestra una prevención superior de la permeación química, tiene una gravedad específica baja y es económico. Los inventores de la presente invención propusieron una estructura multicapa que comprende al menos dos capas que tienen una capa que se compone de una poliamida alifática y una capa que se compone de una poliamida semiaromática que comprende una unidad de diamina, que contiene el 60% en moles o más de una unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina basándose en todas las unidades de diamina, y una unidad de ácido dicarboxílico, que contiene el 60% o más de una unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico (véanse los documentos de patente 2 a 5).

También se ha propuesto un tubo multicapa para mejorar la adhesión entre capas entre una capa que se compone de una poliamida alifática y una capa que se compone de polinonametilentereftalamida (PA9T) que tiene una capa que se compone de una poliamida alifática tal como poliamida 12 y una capa que se compone de una composición de poliamida semiaromática que contiene una sal de ácido orgánico específica (sal de ácido orgánico que tiene de 10 a 24 átomos de carbono) en una poliamida semiaromática tal como polinonametilentereftalamida (PA9T), que demuestra una prevención superior de la permeación química (véase el documento de patente 6).

60 Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: patente estadounidense n.º 5554425

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2004-203012

Documento de patente 3: publicación internacional n.º WO 2005-58600

5 Documento de patente 4: publicación internacional n.º WO 2005-102681

Documento de patente 5: publicación internacional n.º WO 2005-102694

Documento de patente 6: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2011-214592

10

Divulgación de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

15 Los tubos multicapa descritos en los documentos de patente 2 a 5 mencionados anteriormente tienen una adhesión entre capas inicial adecuada sin requerir que se proporcione una capa adhesiva entre la capa que se compone de una poliamida alifática y la capa que se compone de polionametilentereftalamida (PA9T). Sin embargo, todavía puede mejorarse la durabilidad de la adhesión entre capas después de haberse puesto en contacto o sumergido en combustible durante un largo periodo de tiempo o después del tratamiento térmico, y similares. Además, también se desea mejorar adicionalmente la durabilidad de la adhesión entre capas de la misma manera que la tecnología mencionada anteriormente con respecto al tubo multicapa descrito en el documento de patente 6.

20 Un objeto de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente proporcionando un tubo multicapa que demuestra prevención superior de la permeación química, resistencia al impacto a baja temperatura, adhesión entre capas y durabilidad de la adhesión entre capas.

25

Medios para resolver los problemas

30 Como resultado de llevar a cabo estudios exhaustivos para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que un tubo multicapa que demuestra diversas propiedades superiores, tales como prevención superior de la permeación química, resistencia al impacto a baja temperatura, adhesión entre capas y durabilidad de la adhesión entre capas, puede obtenerse con un tubo multicapa que tiene una capa que comprende una composición de poliamida alifática específica y una capa que comprende una composición de poliamida semiaromática que contiene una poliamida semiaromática que tiene una estructura específica, en el que la composición de poliamida alifática comprende una poliamida alifática (tal como poliamida 11 o poliamida 12) y un polímero elastómero que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido, y el producto de la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática y la concentración total de los grupos carboxilo y el grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero está dentro de un intervalo específico.

40 Concretamente, la presente invención proporciona las invenciones indicadas a continuación.

(1) Un tubo multicapa que comprende al menos dos capas que tiene una capa (a) que contiene una composición de poliamida alifática (A) y una capa (b) que contiene una composición de poliamida semiaromática (B); en el que,

45 la composición de poliamida alifática (A) contiene del 70% en peso al 95% en peso de una poliamida alifática (A1) y del 5% en peso al 30% en peso de un polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido,

50 la composición de poliamida alifática (A) es tal que $[X] \times [Y]$ es de $200 (\mu\text{eq/g})^2$ a $1.300 (\mu\text{eq/g})^2$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[X] (\mu\text{eq/g})$ y la concentración total del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero (A2) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[Y] (\mu\text{eq/g})$,

55 la composición de poliamida semiaromática (B) contiene una poliamida semiaromática (B1), y la poliamida semiaromática (B1) comprende una unidad de diamina que contiene el 60% en moles o más de una unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina basándose en todas las unidades de diamina, y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 60% en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico, y

60 la capa (a) y la capa (b) están puestas en contacto entre sí.

(2) El tubo multicapa descrito en el punto (1) anterior, en el que la poliamida alifática (A1) es tal que $[A1] > [B1] + 10$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[A1] (\mu\text{eq/g})$ y la concentración del grupo carboxilo terminal por g de la poliamida alifática (A1) se define como $[B1] (\mu\text{eq/g})$.

65

- (3) El tubo multicapa descrito en el punto (1) o (2) anterior, en el que la poliamida alifática (A1) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.
- (4) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en el que la poliamida alifática (A1) es una mezcla de poliamida alifática que se compone de al menos dos tipos de poliamidas alifáticas que tienen diferentes concentraciones de grupo terminal, la mezcla de poliamida alifática es tal que $[A1] > [B1] + 10$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la mezcla de poliamida alifática por g de la mezcla de poliamida alifática se define como $[A1]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal de la mezcla de poliamida alifática por g de la mezcla de poliamida alifática se define como $[B1]$ ($\mu\text{eq/g}$), una poliamida alifática (A11), que es un componente de la mezcla de poliamida alifática, es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman, y una poliamida alifática (A12), que es el componente restante de la mezcla de poliamida alifática, es tal que $[A12] > [B12] + 40$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como $[A12]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como $[B12]$ ($\mu\text{eq/g}$), y la poliamida alifática (A12) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.
- (5) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en el que la composición de poliamida semiaromática (B) contiene un polímero elastómero que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido.
- (6) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores, en el que la composición de poliamida semiaromática (B) es una composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) a la que se le ha conferido conductividad eléctrica.
- (7) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (6) anteriores, en el que el tubo multicapa tiene una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C) en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular.
- (8) El tubo multicapa descrito en el punto (7) anterior, en el que el polímero que contiene flúor (C) es un polímero que contiene flúor electroconductor (C) al que se le ha conferido conductividad eléctrica.
- (9) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (8) anteriores, en el que la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) se dispone como la capa más exterior, y la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone en el interior de la capa (a).
- (10) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (9) anteriores, en el que la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone como la capa más interior.
- (11) El tubo multicapa descrito en el punto (9) anterior, que tiene además una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C) en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular, y la capa (c) se dispone en el interior de la capa (b).
- (12) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (11) anteriores, en el que una capa electroconductora que comprende una composición de resina termoplástica que contiene una carga electroconductora se dispone como la capa más interior del tubo multicapa.

(13) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (12) anteriores, que se produce mediante moldeo por coextrusión.

(14) El tubo multicapa descrito en cualquiera de los puntos (1) a (13) anteriores, que se usa como tubo de combustible.

Efectos de la invención

El tubo multicapa de la presente invención demuestra una prevención superior de la permeación química, resistencia al impacto a baja temperatura, adhesión entre capas y durabilidad de la adhesión entre capas al tener una capa que comprende una composición de poliamida alifática que comprende una poliamida alifática y un polímero elastómero que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido, en el que el producto de la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática y la concentración total del grupo carboxilo y/o grupo de anhídrido de ácido del polímero elastómero está dentro de un intervalo recomendado, y una capa que comprende una composición de poliamida semiaromática que contiene una poliamida semiaromática que tiene una estructura específica. Dado que el tubo multicapa inhibe que los hidrocarburos mezclados con alcohol se evaporen al permear a través de las paredes del tubo en particular, es capaz de satisfacer estrictas regulaciones ambientales, por lo que es preferible como un tubo para combustible. Además, se mejora la durabilidad de la adhesión entre capas después de haberse puesto en contacto o sumergido en combustible durante un largo periodo de tiempo o después del tratamiento térmico, y similares. Por consiguiente, el tubo multicapa de la presente invención puede usarse en todo tipo de entornos, demuestra una alta fiabilidad y tiene un alto valor de utilidad.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El tubo multicapa de la presente invención es un tubo multicapa que comprende al menos dos capas que tiene una capa (a) que contiene una composición de poliamida alifática (A) y una capa (b) que contiene una composición de poliamida semiaromática (B), en el que la composición de poliamida alifática (A) contiene del 70% en peso al 95% en peso de una poliamida alifática (A1) y del 5% en peso al 30% en peso de un polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido, la composición de poliamida alifática (A) es tal que $[X] \times [Y]$ es de $200 (\mu\text{eq/g})^2$ a $1.300 (\mu\text{eq/g})^2$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[X] (\mu\text{eq/g})$ y la concentración total del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero (A2) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[Y] (\mu\text{eq/g})$, la composición de poliamida semiaromática (B) contiene una poliamida semiaromática (B1), y la poliamida semiaromática (B1) se compone de una unidad de diamina que contiene el 60% en moles o más de una unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina basándose en todas las unidades de diamina, y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 60% en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico.

1. Capa (a)

La capa (a) del tubo multicapa de la presente invención contiene una composición de poliamida alifática (A).

[Composición de poliamida alifática (A)]

La composición de poliamida alifática (A) usada en la presente invención contiene del 70% en peso al 95% en peso de una poliamida alifática (A1) y del 5% en peso al 30% en peso de un polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido (que también se denominará composición de poliamida alifática (A)).

Además, la composición de poliamida alifática (A) es tal que $[X] \times [Y]$ es de $200 (\mu\text{eq/g})^2$ a $1.300 (\mu\text{eq/g})^2$ cuando la concentración del grupo amino de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[X] (\mu\text{eq/g})$ y la concentración total del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[Y] (\mu\text{eq/g})$.

La poliamida alifática (A1) tiene un enlace amida (-CONH-) en su cadena principal, y se obtiene mediante polimerización o copolimerización usando un método conocido tal como polimerización en estado fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida, usando como materiales de partida una unidad estructural de poliamida alifática en forma de una lactama, ácido aminocarboxílico, o diamina alifática y ácido dicarboxílico alifático (que también se denominará poliamida alifática (A1)).

Los ejemplos de lactamas incluyen caprolactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama, α -pirrolidona y α -piperidona, mientras que los ejemplos de ácidos aminocarboxílicos incluyen ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminooheptanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos de diaminas alifáticas incluyen 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 1,19-nonadecanodiamina, 1,20-eicosanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina y 5-metil-1,9-nonanodiamina. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y ácido eicosanodioico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos de la poliamida alifática (A1) incluyen homopolímeros tales como policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polietilenadipamida (poliamida 26), politetrametilensuccinamida (poliamida 44), politetrametilenglutamida (poliamida 45), politetrametilenadipamida (poliamida 46), politetrametilensuberamida (poliamida 48), politetrametilenazelaamida (poliamida 49), politetrametilensebacamida (poliamida 410), politetrametilendodecamida (poliamida 412), polipentametilensuccinamida (poliamida 54), polipentametilenglutamida (poliamida 55), polipentametilenadipamida (poliamida 56), polipentametilensuberamida (poliamida 58), polipentametilenazelaamida (poliamida 59), polipentametilensebacamida (poliamida 510), polipentametilendodecamida (poliamida 512), polihexametilensuccinamida (poliamida 64), polihexametilenglutamida (poliamida 65), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilensuberamida (poliamida 68), polihexametilenazelaamida (poliamida 69), polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polihexametilentetradecamida (poliamida 614), polihexametilenhexadecamida (poliamida 616), polihexametilenoctadecamida (poliamida 618), polinonametilenadipamida (poliamida 96), polinonametilensuberamida (poliamida 98), polinonametilenazelaamida (poliamida 99), polinonametilensebacamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilenadipamida (poliamida 106), polidecametilensuberamida (poliamida 108), polidecametilenazelaamida (poliamida 109), polidecametilensebacamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012), polidodecametilenadipamida (poliamida 126), polidodecametilensuberamida (poliamida 128), polidodecametilenazelaamida (poliamida 129), polidodecametileno (poliamida 1210) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.

Entre estos, son preferibles policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilenazelaamida (poliamida 69), polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilensebacamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilensebacamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012), polidodecametilendodecamida (poliamida 1212) y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman desde los puntos de vista de garantizar de manera adecuada diversas propiedades tales como propiedades mecánicas o resistencia térmica del tubo multicapa resultante, economía y disponibilidad. Son más preferibles al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilensebacamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilensebacamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilensebacamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.

Los ejemplos de dispositivos usados para producir la poliamida alifática (A1) incluyen dispositivos de producción de poliamida conocidos tales como reactores de tipo discontinuo, reactores continuos de un solo tanque y/o de múltiples tanques, reactores continuos tubulares y prensas extrusoras de reacción de amasado tales como prensas extrusoras de amasado de un solo husillo o prensas extrusoras de amasado de doble husillo. Puede usarse un método de polimerización conocido tal como polimerización en estado fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida, y puede llevarse a cabo la polimerización repitiendo presión normal, presión reducida y operaciones de presión aumentada. Estos métodos de polimerización pueden usarse solos o usarse de manera adecuada en combinación.

La viscosidad relativa de la poliamida alifática (A1), tal como se mide básicamente conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones de ácido sulfúrico al 96%, una concentración de polímero del 1% y 25°C, es preferiblemente de 1,5 a 5,0 y más preferiblemente de 2,0 a 4,5 desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar la capacidad de moldeo preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo adecuado de viscosidad cuando se funde.

La poliamida alifática (A1) satisface preferiblemente la relación $[A1] > [B1] + 10$, satisface más preferiblemente la relación

[A1]>[B1]+20 e incluso satisface más preferiblemente la relación [A1]>[B1]+25, desde los puntos de vista de adhesión entre capas con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente y la durabilidad de la adhesión entre capas, cuando la concentración del grupo amino terminal por g de la poliamida alifática (A1) se define como [A1] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal por g de la poliamida alifática (A1) se define como [B1] ($\mu\text{eq/g}$). Además, es preferible que [A1]>30, y más preferible que $30 < [A1] < 140$, desde los puntos de vista de estabilidad en estado fundido de la poliamida e inhibición de la formación de materiales gelatinosos.

Además, la concentración del grupo amino terminal [A1] ($\mu\text{eq/g}$) puede medirse disolviendo la poliamida en una disolución mixta de fenol y metanol y valorando con ácido clorhídrico 0,05 N. La concentración del grupo carboxilo terminal [B1] ($\mu\text{eq/g}$) puede medirse disolviendo la poliamida en alcohol bencílico y valorando con una disolución de hidróxido de sodio 0,05 N.

La poliamida alifática (A1) se produce mediante polimerización o copolimerización de los materiales de partida de poliamida mencionados anteriormente en presencia de una amina usando un método conocido tal como polimerización en estado fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida. Alternativamente, la poliamida alifática (A1) se produce mediante amasado en estado fundido en presencia de una amina tras la polimerización. De esta manera, aunque puede añadirse una amina en una etapa arbitraria durante la polimerización o en una etapa arbitraria durante el amasado en estado fundido tras la polimerización, cuando se considera la adhesión entre capas del tubo multicapa, la amina se añade preferiblemente en una etapa arbitraria durante la polimerización.

Los ejemplos de las aminas mencionadas anteriormente incluyen monoaminas, diaminas, triaminas y poliaminas. Además, también pueden añadirse ácidos carboxílicos tales como ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos según sea necesario además de aminas, siempre que no den como resultado una desviación de los intervalos de las condiciones de concentración de grupo terminal descritas anteriormente. Estas aminas y ácidos carboxílicos pueden añadirse simultáneamente o por separado. Además, puede usarse un tipo o dos o más tipos de los aminoácidos y ácidos carboxílicos ejemplificados a continuación.

Los ejemplos específicos de monoaminas añadidas incluyen monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, octadecilenamina, eicosilamina o docosilamina, monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina o metilciclohexilamina, monoaminas aromáticas tales como bencilamino o β -fenilmetilamina, aminas secundarias simétricas tales como N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-dipropilamina, N,N-dibutilamina, N,N-dihexilamina o N,N-dioctilamina, y aminas secundarias mixtas tales como N-metil-N-etilamina, N-metil-N-butilamina, N-metil-N-dodecilamina, N-metil-N-octadecilamina, N-etil-N-hexadecilamina, N-etil-N-octadecilamina, N-propil-N-hexadecilamina o N-propil-N-bencilamina. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos específicos de diaminas añadidas incluyen diaminas alifáticas tales como 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina o 5-metil-1,9-nonanodiamina, diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexil)propano, 5-amino-2,2,4-trimetil-1-ciclopentanometilamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, bis(aminopropil)piperazina, bis(aminoetil)piperazina, 2,5-bis(aminometil)norbornano, 2,6-bis(aminometil)norbornano, 3,8-bis(aminometil)triciclodecano o 4,9-bis(aminometil)triciclodecano, y diaminas aromáticas tales como m-xililendiamina o p-xililendiamina. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos específicos de triaminas añadidas incluyen 1,2,3-triaminopropano, 1,2,3-triamino-2-metilpropano, 1,2,4-triaminobutano, 1,2,3,4-tetraminobutano, 1,3,5-triaminociclohexano, 1,2,4-triaminociclohexano, 1,2,3-triaminociclohexano, 1,2,4,5-tetraminociclohexano, 1,3,5-triaminobenceno, 1,2,4-triaminobenceno, 1,2,3-triaminobenceno, 1,2,4,5-tetraminobenceno, 1,2,4-triaminonaftaleno, 2,5,7-triaminonaftaleno, 2,4,6-triaminopiridina, 1,2,7,8-tetraminonaftaleno y 1,4,5,8-tetraminonaftaleno. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Sólo se requiere que las poliaminas añadidas sean compuestos que tienen una pluralidad de grupos amino primarios ($-\text{NH}_2$) y/o grupos amino secundarios ($-\text{NH}-$), y los ejemplos de los mismos incluyen polialquileniminas, polialquilenpoliaminas, polivinilaminas y polialilaminas. Los grupos amino provistos con un hidrógeno activo sirven como los sitios reactivos de las poliaminas.

Las polialquileniminas se producen mediante un método en el que una alquilenimina tal como etilenimina o propilenimina se somete a polimerización iónica, o un método en el que una alquioxazolina se polimeriza seguido de la hidrólisis parcial o hidrólisis completa del polímero. Los ejemplos de polialquileniminas incluyen dietilentriamina,

trietilentetramina, pentaetilenhexamina y productos de reacción de etilendiamina y un compuesto polifuncional. Las polivinilaminas se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización de N-vinilformamida para obtener poli(N-vinilformamida) seguido de la hidrólisis parcial o hidrólisis completa del polímero con un ácido tal como ácido clorhídrico. Las polialilaminas se obtienen normalmente mediante polimerización de un clorhidrato de un monómero de alilamina seguido de la retirada del ácido clorhídrico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre estos, son preferibles las polialquilenimininas.

Los ejemplos de polialquilenimininas incluyen homopolímeros y copolímeros obtenidos mediante polimerización de un tipo o dos o más tipos de alquilenimininas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenimina, propilenimina, 1,2-butilenimina, 2,3-butilenimina o 1,1-dimetiletilenimina, usando un método común. Entre estas, la polietilenimina es más preferible. Las polialquilenimininas pueden ser cualquiera de una polialquilenimina ramificada que comprende una amina primaria, amina secundaria y amina terciaria obtenida usando una alquilenimina como material de partida y sometiendo a polimerización por apertura de anillo, o una polialquilenimina lineal que comprende sólo una amina primaria y amina secundaria obtenida usando una alquioxazolina como material de partida y sometiendo a polimerización, o polialquilenimina que tiene una estructura reticulada tridimensional. Además, la polialquilenimina también puede contener etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropiletilendiamina o bis(aminopropiletilendiamina), y similares. Además de un grupo amino terciario, las polialquilenimininas tienen normalmente un grupo amino primario o grupo amino secundario (grupo imino) que tiene un átomo de hidrógeno activo que se deriva de la reactividad de átomos de hidrógeno activos en el átomo de nitrógeno que los contiene.

No hay limitaciones particulares sobre el número de átomos de nitrógeno en la polialquilenimina, y el número de átomos de nitrógeno es preferiblemente de 4 a 3.000, más preferiblemente de 8 a 1.500 e incluso más preferiblemente de 11 a 500. Además, el peso molecular promedio en número de la polialquilenimina es preferiblemente de 100 a 20.000, más preferiblemente de 200 a 10.000 e incluso más preferiblemente de 500 a 8.000.

Por otro lado, los ejemplos de ácidos carboxílicos añadidos incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido pelargónico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido rinoico, ácido aráquico, ácido behénico o ácido erúico, ácidos monocarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanocarboxílico o ácido metilciclohexanocarboxílico, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido toluico, ácido etilbenzoico o ácido fenilacético, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido hexadecenodioico, ácido octadecanodioico, ácido octadecenodioico, ácido eicosanodioico, ácido eicosenodioico, ácido docosanodioico, ácido diglicólico, ácido 2,2,4-trimetiladípico o ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido norbornanodicarboxílico, ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido m-xililenodicarboxílico, ácido p-xililenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, y ácidos tricarboxílicos tales como ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico, ácido 1,2,6-hexanotricarboxílico, ácido 1,3,6-hexanotricarboxílico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico o ácido trimésico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

La cantidad de amina añadida usada se determina de manera adecuada mediante un método conocido teniendo en cuenta la concentración de grupo amino terminal, la concentración de grupo carboxilo terminal y la viscosidad relativa de la poliamida alifática (A1) que va a producirse. Normalmente, la cantidad de amina añadida por mol de material de partida de poliamida (1 mol de monómero o unidad monomérica que compone una unidad de repetición) es preferiblemente de 0,5 meq/mol a 20 meq/mol y más preferiblemente de 1,0 meq/mol a 10 meq/mol desde los puntos de vista de obtener una reactividad adecuada y facilitar la producción de poliamida que tiene una viscosidad deseada (un equivalente (eq) de un grupo amino es la cantidad de grupo amino que forma un grupo amida haciéndolo reaccionar a una razón 1:1 con un grupo carboxilo).

En la poliamida alifática (A1), se añade preferiblemente una diamina y/o poliamina entre los ejemplos mencionados anteriormente de aminas durante la polimerización para satisfacer las condiciones de concentración de grupo terminal. Se añade más preferiblemente al menos un tipo de compuesto seleccionado del grupo que consiste en diaminas alifáticas, diaminas alicíclicas y poliaminas durante la polimerización desde el punto de vista de inhibir la gelificación. Se añade incluso más preferiblemente una poliamina durante la polimerización con el fin de satisfacer simultáneamente la viscosidad relativa deseada en aplicaciones de extrusión y las condiciones de concentración de grupo amino terminal de la presente invención.

Además, la poliamida alifática (A1) es preferiblemente también una mezcla de poliamida alifática que se compone de dos o más tipos de poliamidas alifáticas que tienen diferentes concentraciones de grupo terminal siempre que se satisfagan las concentraciones de grupo terminal mencionadas anteriormente. En este caso, la concentración de grupo amino terminal y la concentración de grupo carboxilo terminal de la mezcla de poliamida alifática se determina mediante las concentraciones de grupos amino terminal y grupos carboxilo terminal de las poliamidas alifáticas que

son componentes de la mezcla junto con las razones de combinación de los mismos.

La poliamida alifática (A1) para la que la viscosidad relativa está dentro del intervalo preferible a la vez que tiene las concentraciones de grupo terminal dentro del intervalo de las concentraciones de grupo terminal definidas en la presente invención puede obtenerse con una única poliamida alifática. Sin embargo, se requiere polimerización prolongada en el caso de intentar obtener que tenga una alta viscosidad relativa, haciendo de ese modo que esto sea desventajoso a nivel industrial. Además, incluso cuando se intenta acortar el tiempo de polimerización, dado que debe elevarse la temperatura de polimerización y similares, hay casos en los que se producen fenómenos tales como la formación de grandes números de materiales gelatinosos cuando se continúa una producción de tubo durante un largo periodo de tiempo. Por otro lado, aunque una poliamida alifática (A1) que tiene baja viscosidad relativa se produce fácilmente, hay casos en los que no es posible obtener propiedades mecánicas adecuadas para el tubo multicapa resultante.

En la mezcla de poliamida alifática que se compone de dos o más tipos de poliamidas alifáticas que tienen diferentes concentraciones de grupo terminal, aunque todas las poliamidas alifáticas pueden satisfacer las concentraciones de grupo terminal mencionadas anteriormente, es preferible una mezcla de poliamida alifática que se compone de una poliamida alifática, que es un componente de la poliamida alifática (A1), que tiene una concentración de grupo amino terminal baja y una viscosidad relativa comparativamente alta, y una poliamida alifática, que es el componente restante de la poliamida alifática (A1), que tiene una concentración de grupo amino terminal alta y una viscosidad relativa comparativamente baja, desde el punto de vista de productividad de la poliamida alifática (A1).

Concretamente, es preferible que la poliamida alifática (A1) sea una mezcla de poliamida alifática que se compone de al menos dos tipos de poliamidas alifáticas que tienen diferentes concentraciones de grupo terminal, en la que cuando la concentración de grupo amino terminal de la mezcla de poliamida alifática por g de la mezcla de poliamida alifática se define como [A1] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal de la mezcla de poliamida alifática por g de la mezcla de poliamida alifática se define como [B1] ($\mu\text{eq/g}$), la mezcla de poliamida alifática es tal que $[A1] > [B1] + 10$, más preferiblemente tal que $[A1] > [B1] + 20$ e incluso más preferiblemente tal que $[A1] > [B1] + 25$, desde los puntos de vista de obtener una adhesión entre capas adecuada con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente junto con una durabilidad de la adhesión entre capas adecuada. Una poliamida alifática (A11), que es un componente de la mezcla de poliamida alifática, es preferiblemente al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polinonametilensebacaamida (poliamida 910), polinonametilendodecanamida (poliamida 912), polidecametilensebacaamida (poliamida 1010), polidecametilendodecanamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecanamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman, y más preferiblemente poliundecanamida (poliamida 11) o polidodecanamida (poliamida 12), desde el punto de vista de obtener un tubo multicapa que tiene propiedades mecánicas, resistencia química y flexibilidad superiores.

Cuando una poliamida alifática (A12) es el componente restante de la mezcla de poliamida alifática y la concentración de grupo amino terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como [A12] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como [B12] ($\mu\text{eq/g}$), la poliamida alifática (A12) es preferiblemente tal que $[A12] > [B12] + 40$, más preferiblemente tal que $[A12] > [B12] + 45$ e incluso más preferiblemente tal que $[A12] > [B12] + 50$, desde los puntos de vista de obtener una adhesión entre capas adecuada con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente y una durabilidad de la adhesión entre capas adecuada. Desde los puntos de vista de obtener propiedades mecánicas, resistencia química y flexibilidad superiores del tubo multicapa resultante y obtener una adhesión entre capas adecuada con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente y una durabilidad de la adhesión entre capas adecuada, la poliamida alifática (A12), que es el componente restante de la mezcla de poliamida alifática, es preferiblemente al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilensebacaamida (poliamida 610), polihexametilendodecanamida (poliamida 612), polidecametilensebacaamida (poliamida 1010), polidecametilendodecanamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecanamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman, y más preferiblemente al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), policaproamida (poliamida 6), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilensebacaamida (poliamida 610) y polihexametilendodecanamida (poliamida 612), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.

La viscosidad relativa de la poliamida alifática (A11), tal como se mide básicamente conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones de ácido sulfúrico al 96%, a una concentración de polímero del 1% y 25°C, es preferiblemente de 2,0 a 5,0 y más preferiblemente de 2,1 a 4,5, desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar la capacidad de moldeo preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo adecuado de viscosidad cuando se funde. La viscosidad relativa de la poliamida alifática (A12) es preferiblemente de 1,5 a 3,0 y más preferiblemente de 1,7 a 2,8, desde el punto de vista de productividad durante la polimerización.

La razón de mezclado de tanto la poliamida alifática (A11) como la poliamida alifática (A12) se determina teniendo en cuenta las concentraciones de grupo terminal y la viscosidad relativa de la mezcla de poliamida alifática resultante, y el contenido de la poliamida alifática (A11) en la mezcla de poliamida alifática es preferiblemente del 10% en peso al 97% en peso, más preferiblemente del 12% en peso al 95% en peso e incluso más preferiblemente del 15% en peso al 90% en peso, mientras que el contenido de la poliamida alifática (A12) en la mezcla de poliamida alifática es preferiblemente del 3% en peso al 90% en peso, más preferiblemente del 5% en peso al 88% en peso e incluso más preferiblemente del 10% en peso al 85% en peso, desde los puntos de vista de obtener un tubo multicapa que tiene propiedades mecánicas, resistencia química y flexibilidad superiores, y obtener una adhesión entre capas adecuada y durabilidad de la adhesión con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente.

La composición de poliamida alifática (A) contiene un polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido (que también se denominará el polímero elastómero (A2)).

Los ejemplos del polímero elastómero (A2) incluyen copolímeros de (etileno y/o propileno)- α -olefina, copolímeros a base de (etileno y/o propileno)-(éster de ácido carboxílico α,β -insaturado) y copolímeros de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático, y puede usarse un tipo o dos o más tipos.

Los copolímeros a base de (etileno y/o propileno)- α -olefina mencionados anteriormente son copolímeros obtenidos mediante copolimerización de etileno y/o propileno con una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexano, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno y 12-etil-1-trideceno. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Además, los polienos de dienos conjugados también pueden copolimerizarse, cuyos ejemplos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno, 4,8-dimetil-1,4,8-decatrieno (DMDT), dicitropentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, 5-vinilnorborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborneno, 2,3-diisopropiliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno y 2-propenil-2,5-norbornadieno. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los copolímeros a base de (etileno y/o propileno)-(éster de ácido carboxílico α,β -insaturado) mencionados anteriormente son copolímeros obtenidos mediante copolimerización de etileno y/o propileno con un monómero de éster de ácido carboxílico α,β -insaturado, y los ejemplos de monómeros de éster de ácido carboxílico α,β -insaturado incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de pentilo, metacrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de heptilo, metacrilato de heptilo, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, acrilato de nonilo, metacrilato de nonilo, acrilato de decilo, metacrilato de decilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, maleato de monometilo, itaconato de monometilo, maleato de dimetilo e itaconato de dimetilo. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los copolímeros a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático mencionados anteriormente son copolímeros de bloque que se componen de un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado, y se usan copolímeros de bloque que tienen al menos un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático y al menos un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado. En los copolímeros de bloque mencionados anteriormente, puede hidrogenarse un enlace insaturado en el bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado.

El bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático es un bloque de polímero que consiste principalmente en unidades derivadas de un compuesto de vinilo aromático. Los ejemplos de compuestos de vinilo aromáticos en este caso incluyen estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 1,5-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno y 4-(fenilbutil)estireno, y puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. El bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático también puede tener una pequeña cantidad de una unidad que se compone de otro monómero insaturado, dependiendo del caso.

El bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado es un bloque de polímero formado a partir de un tipo o dos o más tipos de compuestos a base de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno, cloropreno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno o 1,3-hexadieno. En el copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático hidrogenado, una parte de o todos los enlaces insaturados en el bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado pueden estar en forma de enlaces saturados debido a hidrogenación.

La estructura molecular del copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático y su forma hidrogenada puede ser cualquiera de lineal, ramificada, radial, o una combinación arbitraria de

las mismas. Entre estos, se usan preferiblemente un tipo o dos o más tipos de un copolímero dibloque en el que un único bloque de polímero de compuesto de vinilo aromático y un único bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado se unen de manera lineal, un copolímero tribloque en el que tres bloques de polímero que consisten en un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático, un bloque de polímero a base de compuesto de dieno conjugado y un bloque de polímero a base de compuesto de vinilo aromático se unen de manera lineal en ese orden, y formas hidrogenadas de los mismos, para el copolímero de bloque a base de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático y/o formas hidrogenadas de los mismos, y los ejemplos de los mismos incluyen copolímeros de bloque de estireno-butadieno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-isopreno, copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno no hidrogenados o hidrogenados, copolímeros de bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno no hidrogenados o hidrogenados y copolímeros de bloque de estireno-isopreno-butadieno-estireno no hidrogenados o hidrogenados.

Los ejemplos de compuestos insaturados que tienen un grupo carboxilo en el polímero elastómero (A2) incluyen ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido endo-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, y sales metálicas de estos ácidos carboxílicos. Los ejemplos de compuestos insaturados que tienen un grupo anhídrido de ácido incluyen anhídridos de ácido dicarboxílico que tienen un enlace α,β -insaturado tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico o anhídrido de ácido endo-biciclo[2.2.1]-5-penteno-2,3-dicarboxílico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre estos, son preferibles los anhídridos de ácido dicarboxílico que tienen un enlace α,β -insaturado, y son más preferibles anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

La concentración de grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido en el polímero elastómero (A2) es preferiblemente de 25 $\mu\text{eq/g}$ a 200 $\mu\text{eq/g}$ y más preferiblemente de 50 $\mu\text{eq/g}$ a 150 $\mu\text{eq/g}$, desde los puntos de vista de obtener una adhesión entre capas adecuada y durabilidad de la adhesión con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente, así como fluidez de la composición de poliamida alifática (A) resultante.

Además, la concentración de grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido en el polímero elastómero (A2) puede medirse usando una disolución de muestra preparada disolviendo el polímero elastómero en una disolución de tolueno y añadiendo además etanol seguido de valoración de la disolución de muestra con una disolución de KOH 0,1 N en etanol usando fenoltaleína para el indicador.

La razón de mezclado de la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2) en la composición de poliamida alifática (A) es tal que el contenido de la poliamida alifática (A1) es del 70% en peso al 95% en peso, preferiblemente del 75% en peso al 93% en peso y más preferiblemente del 80% en peso al 90% en peso, mientras que el contenido del polímero elastómero (A2) es del 5% en peso al 30% en peso, preferiblemente del 7% en peso al 25% en peso y más preferiblemente del 10% en peso al 20% en peso, desde los puntos de vista de mantener las propiedades mecánicas del tubo resultante, garantizar una adecuada resistencia al impacto a baja temperatura, fluidez, prevención de la permeación química y adhesión entre capas, y una adecuada durabilidad de la adhesión con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente.

No hay limitaciones particulares sobre el método usado para mezclar la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2), pueden incorporarse diversos tipos de aditivos según sea necesario y pueden usarse diversos tipos de métodos convencionalmente conocidos. Una mezcla de la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2) puede producirse mediante, por ejemplo, un método que comprende combinar en seco de manera uniforme gránulos de la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2) a las razones de mezclado mencionadas anteriormente usando un tambor o una mezcladora, o un método que comprende combinar en seco de manera preliminar los dos componentes con otros componentes añadidos según sea necesario a una concentración usada durante el moldeo seguido de amasado en estado fundido. El amasado en estado fundido puede llevarse a cabo usando una máquina de amasado tal como una prensa extrusora de un solo husillo, una prensa extrusora de doble husillo, una amasadora o una mezcladora Banbury.

En la composición de poliamida alifática (A) que comprende la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2) de la presente invención, el producto de $[X] \times [Y]$, en el que $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) es la concentración de grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) y $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) es la concentración total del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero (A2) por g de la composición de poliamida alifática (A), es de 200 ($\mu\text{eq/g}$)² a 1.300 ($\mu\text{eq/g}$)², preferiblemente de 250 ($\mu\text{eq/g}$)² a 1.200 ($\mu\text{eq/g}$)² y más preferiblemente de 300 ($\mu\text{eq/g}$)² a 1.100 ($\mu\text{eq/g}$)², desde los puntos de vista de obtener una adhesión entre capas adecuada y durabilidad de la adhesión con la composición de poliamida semiaromática (B) que se describirá posteriormente, así como fluidez de la composición de poliamida alifática (A) resultante.

Además, la concentración de grupo amino terminal $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero (A2) por g de la composición de poliamida alifática (A) que comprende la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2) pueden determinarse, respectivamente, mediante

valoración por neutralización usando un indicador tal como se describió previamente, y pueden determinarse adicionalmente mediante cálculo usando la razón en peso de la poliamida alifática (A1) con respecto al polímero elastómero (A2).

- 5 Se añade preferiblemente un plastificante a la composición de poliamida alifática (A). Los ejemplos de plastificantes incluyen alquilamidas de ácido bencenosulfónico, alquilamidas de ácido toluenosulfónico y ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico.

10 Los ejemplos de alquilamidas de ácido bencenosulfónico incluyen propilamida de ácido bencenosulfónico, butilamida de ácido bencenosulfónico y 2-etilhexilamida de ácido bencenosulfónico. Los ejemplos de alquilamidas de ácido toluenosulfónico incluyen butilamida de ácido N-etil-o-toluenosulfónico, butilamida de ácido N-etil-p-toluenosulfónico, 2-etilhexilamida de ácido N-etil-o-toluenosulfónico y 2-etilhexilamida de ácido N-etil-p-toluenosulfónico. Los ejemplos de ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico incluyen o-hidroxibenzoato de etilhexilo, p-hidroxibenzoato de etilhexilo, o-hidroxibenzoato de hexildecilo, p-hidroxibenzoato de hexildecilo, o-hidroxibenzoato de etildecilo, p-hidroxibenzoato de etildecilo, o-hidroxibenzoato de octildecilo, p-hidroxibenzoato de octildecilo, o-hidroxibenzoato de decildodecilo, p-hidroxibenzoato de decildodecilo, o-hidroxibenzoato de metilo, p-hidroxibenzoato de metilo, o-hidroxibenzoato de butilo, p-hidroxibenzoato de butilo, o-hidroxibenzoato de hexilo, p-hidroxibenzoato de hexilo, o-hidroxibenzoato de n-octilo, p-hidroxibenzoato de n-octilo, o-hidroxibenzoato de decilo, p-hidroxibenzoato de decilo, o-hidroxibenzoato de dodecilo y p-hidroxibenzoato de dodecilo. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

20 Entre estos, son preferibles alquilamidas de ácido bencenosulfónico tales como butilamida de ácido bencenosulfónico o 2-etilhexilamida de ácido bencenosulfónico, alquilamidas de ácido toluenosulfónico tales como butilamida de ácido N-etil-p-toluenosulfónico o 2-etilhexilamida de ácido N-etil-p-toluenosulfónico y ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico tales como p-hidroxibenzoato de etilhexilo, p-hidroxibenzoato de hexildecilo o p-hidroxibenzoato de etildecilo, mientras que son más preferibles butilamida de ácido bencenosulfónico, p-hidroxibenzoato de etilhexilo y p-hidroxibenzoato de hexildecilo.

25 El contenido de plastificante es preferiblemente de 1 parte en peso a 30 partes en peso y más preferiblemente de 2 partes en peso a 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la composición de poliamida alifática (A), desde el punto de vista de garantizar una flexibilidad y una resistencia al impacto a baja temperatura adecuadas del tubo multicapa.

Además de la poliamida alifática (A1) y el polímero elastómero (A2), pueden añadirse otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas a la composición de poliamida alifática (A).

35 Los ejemplos de otras resinas a base de poliamida incluyen poli(meta-xilenadipamida) (poliamida MXD6), poli(meta-xilensuberamida) (poliamida MXD8), poli(meta-xilenazelaamida) (poliamida MXD9), poli(meta-xilensebacamida) (poliamida MXD10), poli(meta-xilendodecamida) (poliamida MXD12), poli(meta-xilentereftalamida) (poliamida MXDT), poli(meta-xilenisofalamida) (poliamida MXDI), poli(meta-xilenhexahidrotereftalamida) (poliamida MXDT(H)), poli(para-xilenonaftalamida) (poliamida MXDN), poli(para-xilenadipamida) (poliamida PXD6), poli(para-xilensuberamida) (poliamida PXD8), poli(para-xilenazelaamida) (poliamida PXD9), poli(para-xilensebacamida) (poliamida PXD10), poli(para-xilendodecamida) (poliamida PXD12), poli(para-xilentereftalamida) (poliamida PXDT), poli(para-xilenisofalamida) (poliamida PXDI), poli(para-xilenhexahidrotereftalamida) (poliamida PXDT(H)), poli(para-xilenonaftalamida) (poliamida PXDN), poli(para-fenilentereftalamida) (poliamida PPTA), poli(para-fenilenoisofalamida) (poliamida PPIA), poli(meta-fenilentereftalamida) (poliamida PMTA), poli(meta-fenilenoisofalamida) (poliamida PMIA), poli(2,6-naftalendimetilenadipamida) (poliamida 2,6-BAN6), poli(2,6-naftalendimetilensuberamida) (poliamida 2,6-BAN8), poli(2,6-naftalendimetilenazelaamida) (poliamida 2,6-BAN9), poli(2,6-naftalendimetilensebacamida) (poliamida 2,6-BAN10), poli(2,6-naftalendimetilendodecamida) (poliamida 2,6-BAN12), poli(2,6-naftalendimetilentereftalamida) (poliamida 2,6-BANT), poli(2,6-naftalendimetilenoisofalamida) (poliamida 2,6-BANI), poli(2,6-naftalendimetilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 2,6-BANT(H)), poli(2,6-naftalendimetilenonaftalamida) (poliamida 2,6-BANN), poli(1,3-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,3-BAC6), poli(1,3-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,3-BAC8), poli(1,3-ciclohexanodimetilenazelaamida) (poliamida 1,3-BAC9), poli(1,3-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,3-BAC10), poli(1,3-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,3-BAC12), poli(1,3-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,3-BACT), poli(1,3-ciclohexanodimetilenoisofalamida) (poliamida 1,3-BACI), poli(1,3-ciclohexanodimetilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,3-BACT(H)), poli(1,3-ciclohexanodimetilenonaftalamida) (poliamida 1,3-BACN), poli(1,4-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,4-BAC6), poli(1,4-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,4-BAC8), poli(1,4-ciclohexanodimetilenazelaamida) (poliamida 1,4-BAC9), poli(1,4-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,4-BAC10), poli(1,4-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,4-BAC12), poli(1,4-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,4-BACT), poli(1,4-ciclohexanodimetilenoisofalamida) (poliamida 1,4-BACI), poli(1,4-ciclohexanodimetilenhexahidrotereftalamida) (poliamida 1,4-BACTM), poli(1,4-ciclohexanodimetilenonaftalamida) (poliamida 1,4-BACN), poli(4,4'-metilbisciclohexilenadipamida) (poliamida PACM6), poli(4,4'-metilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACM8), poli(4,4'-metilbisciclohexilenazelaamida) (poliamida PACM9), poli(4,4'-metilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACM10), poli(4,4'-metilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACM12), poli(4,4'-metilbisciclohexilenteraftalamida) (poliamida PACM14), poli(4,4'-metilbisciclohexilenhexadecamida) (poliamida PACM16), poli(4,4'-

- metilenbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACM18), poli(4,4'-metilenbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACMT), poli(4,4'-metilenbisciclohexilenisofotalamida) (poliamida PACMI), poli(4,4'-metilenbisciclohexilenhexahidrotereftalamida) (poliamida PACMT(H)), poli(4,4'-metilenbisciclohexilenonaftalamida) (poliamida PACMN), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)adipamida) (poliamida MACM6), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)suberamida) (poliamida MACM8), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)azelamida) (poliamida MACM9), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)sebacamida) (poliamida MACM10), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)dodecamida) (poliamida MACM12), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)tetradecamida) (poliamida MACM14), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)hexadecamida) (poliamida MACM16), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)octadecamida) (poliamida MACM18), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)tereftalamida) (poliamida MACMT), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)isofotalamida) (poliamida MACMI), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexilen)hexahidrotereftalamida) (poliamida MACMT(H)), poli(4,4'-metilenbis(2-metil-ciclohexileno)naftalamida) (poliamida MACMN), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenadipamida) (poliamida PACP6), poli(4,4'-propilenbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACP8), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenazelamida) (poliamida PACP9), poli(4,4'-propilenbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACP10), poli(4,4'-propilenbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACP12), poli(4,4'-propilenbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACP14), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenhexadecamida) (poliamida PACP16), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACP18), poli(4,4'-propilenbisciclohexilentereftalamida) (poliamida PACPT), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenisofotalamida) (poliamida PACPI), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenhexahidrotereftalamida) (poliamida PACPT(H)), poli(4,4'-propilenbisciclohexilenonaftalamida) (poliamida PACPN), poli(isofozonadipamida) (poliamida IPD6), poli(isofozonsuberamida) (poliamida IPD8), poli(isofozonazelamida) (poliamida IPD9), poli(isofozonsebacamida) (poliamida IPD10), poli(isofozondodecamida) (poliamida IPD12), poli(isofozontereftalamida) (poliamida IPDT), poli(isofozonisofotalamida) (poliamida IPDI), poli(isofozonhexahidrotereftalamida) (poliamida IPDT(H)), poli(isofozononaftalamida) (poliamida IPDN), politetrametilentereftalamida (poliamida 4T), politetrametilenisofotalamida (poliamida 4I), politetrametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 4T(H)), politetrametilenonaftalamida (poliamida 4N), polipentametilentereftalamida (poliamida 5T), polipentametilenisofotalamida (poliamida 5I), polipentametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 5T(H)), polipentametilenonaftalamida (poliamida 5N), polihexametilentereftalamida (poliamida 6T), polipentametilenisofotalamida (poliamida 6I), polipentametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 6T(H)), polipentametilenonaftalamida (poliamida 6N), poli(2-metilpentametilentereftalamida) (poliamida M5T), poli(2-metilpentametilenisofotalamida) (poliamida M5I), poli(2-metilpentametilenhexahidrotereftalamida) (poliamida M5T(H)), poli(2-metilpentametilenonaftalamida) (poliamida M5N), polinonametilenisofotalamida (poliamida 9I), polinonametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 9T(H)), poli(2-metiloctametilenisofotalamida) (poliamida M8I), poli(2-metiloctametilenhexahidrotereftalamida) (poliamida M8T(H)), politrimetilhexametilentereftalamida (poliamida TMHT), politrimetilhexametilenisofotalamida (poliamida TMHI), politrimetilhexametilenhexahidrotereftalamida (poliamida TMHT(H)), politrimetilhexametilenonaftalamida (poliamida TMHN), polidecametilentereftalamida (poliamida 10T), polidecametilenisofotalamida (poliamida 10I), polidecametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 10T(H)), polidecametilenonaftalamida (poliamida 10N), poliundecametilentereftalamida (poliamida 11T), poliundecametilenisofotalamida (poliamida 11I), poliundecametilenhexahidrotereftalamida (poliamida 11T(H)), poliundecametilenonaftalamida (poliamida 11N), polidodecametilentereftalamida (poliamida 12T), polidodecametilenisofotalamida (poliamida 12I), polihexahidrotereftalamida (poliamida 12T(H)), polidodecametilenonaftalamida (poliamida 12N) y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de estos materiales de partida de poliamida. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.
- Los ejemplos de otras resinas termoplásticas que pueden mezclarse en la composición de poliamida alifática (A) incluyen resinas termoplásticas distintas del polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido, incluyendo resinas a base de poliolefina tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), polibuteno (PB) y polimetilpenteno (TPX), resinas a base de poliestireno tales como poliestireno (PS), poliestireno sindiotáctico (SPS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno (MS) o metacrilato de metilo-estireno-polibutadieno (MBS), las resinas a base de poliolefina o las resinas a base de poliestireno mencionadas anteriormente que contienen un grupo funcional tal como un grupo carboxilo o una sal del mismo, grupo anhídrido de ácido o grupo epoxi, resinas a base de poliéster tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(isofotato de etileno) (PEI), copolímero de poli(tereftalato de etileno-isofotato de etileno) (PET/PEI), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de ciclohexendimetileno) (PCT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(naftalato de buteno) (PBN), poliariolato (PAR), poliéster de cristal líquido (LCP), poli(ácido láctico) (PLA) o poli(ácido glicólico) (PGA), resinas a base de poliéter tales como poliacetato (POM) o poli(fenilén éter) (PPO), resinas a base de polisulfona tales como polisulfona (PSU), poli(éter sulfona) (PESU) o polifenilsulfona (PPSU), resinas a base de politioéter tales como poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o poli(tioéter sulfona) (PTES), resinas a base de policetona tales como policetona (PK), poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter éter cetona (PEEEK), poliéter éter cetona cetona (PEEKK), poliéter cetona cetona cetona (PEKKK) o poliéter cetona éter cetona cetona (PEKEKK), resinas a base de polinitrilo tales como poli(acrilonitrilo) (PAN), polimetacrilonitrilo, copolímero de acrilonitrilo-estireno (AS), copolímero de metacrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), resinas a base de polimetacrilato tales como poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o poli(metacrilato de etilo) (PEMA), resinas a base de polivinilo tales como poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(cloruro de

vinilideno) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno o copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo, resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas a base de flúor tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-etileno (ETFE), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (THV), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter) (PFA), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter) o copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CPT), resinas a base de policarbonato tales como policarbonato (PC), resinas a base de poliimida tales como poliimida termoplástica (TPI), poliéter imida, poliéster imida, poliamida imida (PAI) o poliéster amida imida, resinas a base de poliuretano termoplástico, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéster. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

El contenido de otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas es preferiblemente de 20 partes en peso o menos y más preferiblemente 10 partes en peso o menos, basándose en 100 partes en peso de la composición de poliamida alifática (A).

Además, también puede añadirse un antioxidante, un estabilizador térmico, un absorbente de rayos ultravioleta, un fotoestabilizador, un lubricante, una carga inorgánica, un agente antiestático, un retardante de la llama, un promotor de la cristalización o un colorante, y similares, a la composición de poliamida alifática (A) según sea necesario.

2. Capa (b)

La capa (b) del tubo multicapa de la presente invención contiene una composición de poliamida semiaromática (B), y la composición de poliamida semiaromática (B) contiene una poliamida semiaromática (B1).

<Poliamida semiaromática (B1)>

La poliamida semiaromática (B1) usada en la presente invención comprende una unidad de diamina que contiene el 60% en moles o más de una unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina, basándose en todas las unidades de diamina, y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 60% en moles o más de unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido nafatlenodicarboxílico, basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico (que también se denominará poliamida semiaromática (B1)).

El contenido de la unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina en la poliamida semiaromática (B1) es del 60% en moles o más, preferiblemente del 75% en moles o más y más preferiblemente del 90% en moles o más, basándose en todas las unidades de diamina, desde el punto de vista de garantizar de manera adecuada diversas propiedades físicas tales como resistencia térmica, resistencia química, resistencia al impacto o prevención de la permeación química del tubo multicapa resultante. Además, en el caso de usar la unidad de 1,9-nonanodiamina y la unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina en combinación, la razón molar de la unidad de 1,9-nonanodiamina con respecto a la unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina es preferiblemente del 30% en moles:70% en moles al 98% en moles:2% en moles y más preferiblemente del 40% en moles:60% en moles al 95% en moles:5% en moles, desde los puntos de vista de equilibrio entre la capacidad de moldeo y la resistencia al impacto.

La unidad de diamina de la poliamida semiaromática (B1) también puede contener una unidad de diamina distinta de la unidad de 1,9-nonanodiamina y la unidad de 2-metil-1,8-nonanodiamina dentro de un intervalo que no afecta a las diversas propiedades superiores del tubo multicapa de la presente invención. Los ejemplos de otras unidades de diamina incluyen unidades derivadas de diaminas alifáticas tales como 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina o 5-metil-1,9-nonanodiamina, unidades derivadas de diaminas alicíclicas tales como 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexil)propano, 5-amino-2,2,4-trimetil-1-ciclopentanometilamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, bis(aminopropil)piperazina, bis(aminoetil)piperazina, 2,5-bis(aminometil)norbornano, 2,6-bis(aminometil)norbornano, 3,8-bis(aminometil)triciclododecano o 4,9-bis(aminometil)triciclododecano, y unidades derivadas de diaminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 1,4-bis(aminometil)naftaleno, 1,5-bis(aminometil)naftaleno, 2,6-bis(aminometil)naftaleno, 2,7-bis(aminometil)naftaleno, 4,4'-diaminofenilmetano, 2,2-bis(4-aminofenil)propano, 4,4'-diaminodifenilsulfona o 4,4'-diaminodifenil éter, y puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. El contenido de estas otras unidades de diamina es del 40% en moles o menos, preferiblemente del 25% en moles o menos y más preferiblemente del 10% en moles o menos, basándose en todas las unidades de diamina.

Además, el contenido de la unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido nafatlenodicarboxílico en la poliamida semiaromática (B1) es del 60% en moles o más, preferiblemente del 75% en moles o más y más preferiblemente del

90% en moles o más, basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico, desde el punto de vista de garantizar de manera adecuada la resistencia térmica, la resistencia química y la prevención de la permeación química, y similares, del tubo multicapa resultante.

Los ejemplos de unidades de ácido naftalenodicarboxílico incluyen unidades derivadas de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico o ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, y similares. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre las unidades de ácido naftalenodicarboxílico mencionadas anteriormente, son preferibles las unidades derivadas de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico teniendo en cuenta la economía y disponibilidad.

La unidad de ácido dicarboxílico en la poliamida semiaromática (B1) también puede contener otras unidades de ácido dicarboxílico distintas de la unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido naftalenodicarboxílico dentro de un intervalo que no afecta a las diversas propiedades superiores del tubo multicapa de la presente invención. Los ejemplos de otras unidades de ácido dicarboxílico incluyen unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico o ácido eicosanodioico, unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 1,3-fenilendiácético, ácido 1,4-fenilendioxidiácético, ácido 4,4'-oxidibenzoico, ácido difenilmetano-4,4'-dicarboxílico, ácido difeniletano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilpropano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil éter-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico o ácido 4,4'-trifenildicarboxílico, y puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre las unidades mencionadas anteriormente, son preferibles las unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos. El contenido de estas otras unidades de ácido dicarboxílico es del 40% en moles o menos, preferiblemente del 25% en moles o menos y más preferiblemente del 10% en moles o menos, basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico. Además, también pueden usarse ácidos carboxílicos polihidroxilados tales como ácido trimelítico, ácido trimésico o ácido piromelítico dentro del intervalo a lo largo del cual pueden moldearse en estado fundido.

La poliamida semiaromática (B1) puede contener otras unidades distintas de la unidad de ácido dicarboxílico y la unidad de diamina dentro de un intervalo que afecta a las diversas propiedades superiores del tubo multicapa de la presente invención. Los ejemplos de otras unidades incluyen unidades derivadas de lactamas tales como caprolactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama, α -pirrolidona o α -piperidona, unidades derivadas de ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico o ácido 12-aminododecanoico, y unidades derivadas de ácidos aminocarboxílicos aromáticos tales como ácido p-aminometilbenzoico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. El contenido de estas otras unidades es preferiblemente del 30% en moles o menos y más preferiblemente del 10% en moles o menos, basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico.

La viscosidad relativa de la poliamida semiaromática (B1), tal como se mide básicamente conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones de ácido sulfúrico al 96%, una concentración de polímero del 1% y 25°C, es preferiblemente de 1,5 a 4,0, más preferiblemente de 1,8 a 3,5 e incluso más preferiblemente de 2,0 a 3,0, desde los puntos de vista de garantizar las propiedades mecánicas del tubo multicapa resultante y garantizar la capacidad de moldeo preferible del tubo multicapa a lo largo del intervalo adecuado de viscosidad cuando se funde.

No hay limitaciones particulares sobre el tipo y la concentración o la distribución de peso molecular de grupos terminales de la poliamida semiaromática (B1). Puede añadirse un tipo o dos o más tipos en una combinación adecuada de una monoamina, una diamina, una poliamina, un ácido monocarboxílico o un ácido dicarboxílico como los grupos terminales para modificar el peso molecular o estabilizar el fundido durante el procesamiento por moldeo. Los ejemplos de los grupos terminales de la poliamida semiaromática (B1) incluyen monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina o dibutilamina, monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina o diciclohexilamina, monoaminas aromáticas tales como anilina, toluidina, difenilamina o naftilamina, diaminas alifáticas tales como 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,10-decanodiamina o 1,12-dodecanodiamina, diaminas alicíclicas tales como ciclohexanodiamina, bis(aminometil)ciclohexano o 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina, diaminas aromáticas tales como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, m-xililendiamina o p-xililendiamina, poliaminas tales como polialquilaminas, polialquilpoliaminas, polivinilamina o polialilamina, ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido píválico o ácido isobutírico, ácidos monocarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanocarboxílico, ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido toluico, ácido α -naftalenocarboxílico, ácido β -naftalenocarboxílico, ácido metilnaftalenocarboxílico o ácido fenilacético, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico o ácido dodecanodioico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y ácidos

dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico o ácido isoftálico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Aunque varía según la reactividad del modificador de peso molecular y las condiciones de polimerización, la cantidad de estos modificadores de peso molecular usada se determina de manera adecuada de modo que la viscosidad relativa de la poliamida que va a obtenerse en última instancia está dentro de los intervalos mencionados anteriormente.

Teniendo en cuenta la estabilidad en estado fundido, los grupos terminales de la cadena molecular de la poliamida semiaromática (B1) se bloquean preferiblemente con un agente de bloqueo terminal, y se bloquean más preferiblemente del 10% o más e incluso más preferiblemente del 20% o más de los grupos terminales. Aunque no hay limitaciones particulares sobre el agente de bloqueo terminal siempre que sea un compuesto monofuncional que tiene reactividad con el grupo amino o grupo carboxilo de la poliamida terminal, es preferible un ácido monocarboxílico o una monoamina desde los puntos de vista de reactividad y estabilidad del terminal bloqueado, y es más preferible un ácido monocarboxílico desde el punto de vista de facilidad de manejo y similares. Además, también pueden usarse anhídridos de ácido tales como anhídrido ftálico, monoisocianatos, haluros de monoácido, monoésteres o monoalcoholes.

No hay limitaciones particulares sobre el ácido monocarboxílico usado como un agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con un grupo amino, y los ejemplos del mismo incluyen los ácidos monocarboxílicos alifáticos, ácidos monocarboxílicos alicíclicos y ácidos monocarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente. Desde el punto de vista de reactividad, estabilidad del terminal bloqueado, precio, y similares, son preferibles ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido benzoico. Tampoco hay limitaciones particulares sobre la monoamina usada como un agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con un grupo carboxilo, y los ejemplos de la misma incluyen las monoaminas alifáticas, monoaminas alicíclicas y monoaminas aromáticas mencionadas anteriormente. Entre estas, son preferibles butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, ciclohexilamina y anilina desde los puntos de vista de reactividad, punto de ebullición, estabilidad del terminal bloqueado, precio, y similares.

La cantidad de agente de bloqueo terminal usada puede seleccionarse de manera adecuada teniendo en cuenta la reactividad y el punto de ebullición del agente de bloqueo terminal usado, el reactor, las condiciones de reacción, y similares. Desde el punto de vista de ajustar el grado de polimerización, se usa del 0,1% en moles al 15% en moles de agente de bloqueo terminal, basándose en el número total de moles de los componentes de material de partida en forma de ácido dicarboxílico y amina.

Los ejemplos de dispositivos usados para producir la poliamida semiaromática (B1) incluyen dispositivos de producción de poliamida conocidos tales como reactores de tipo discontinuo, reactores continuos de un solo tanque y/o de múltiples tanques, reactores continuos tubulares y prensas extrusoras de reacción de amasado tales como prensas extrusoras de amasado de un solo husillo o prensas extrusoras de amasado de doble husillo. Puede usarse un método de polimerización conocido tal como polimerización en estado fundido, polimerización en disolución o polimerización en fase sólida, y puede llevarse a cabo la polimerización repitiendo presión normal, presión reducida y operaciones de presión aumentada. Estos métodos de polimerización pueden usarse solos o usarse de manera adecuada en combinación.

Puede añadirse ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, y similares, sales de los mismos o ésteres de los mismos como catalizador cuando se produce la poliamida semiaromática (B1). Los ejemplos de sales o ésteres de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso incluyen sales metálicas de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso con potasio, sodio, magnesio, vanadio, calcio, zinc, cobalto, manganeso, estaño, tungsteno, germanio, titanio y antimonio, sales de amonio de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso, y ésteres etílicos, ésteres isopropílicos, ésteres butílicos, ésteres hexílicos, ésteres isodecílicos, ésteres decílicos, ésteres estearílicos y ésteres fenílicos de ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

La poliamida semiaromática (B1) también puede contener otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas además de la poliamida semiaromática (B1). Los ejemplos de otras resinas a base de poliamida u otras resinas termoplásticas incluyen las mismas resinas que en el caso de la composición de poliamida alifática (A) mencionada anteriormente. Además, la poliamida semiaromática (B1) también puede ser una mezcla con la poliamida alifática (A1). El contenido de la poliamida semiaromática (B1) en la mezcla es preferiblemente del 60% en peso o más.

Además, también puede añadirse un antioxidante, un estabilizador térmico, un absorbente de rayos ultravioleta, un fotoestabilizador, un lubricante, una carga inorgánica, un agente antiestático, un retardante de la llama, un promotor de la cristalización, un plastificante, un colorante, un agente humectante o un reforzador de la resistencia al impacto, y similares, a la composición de poliamida semiaromática (B) según sea necesario. Se añade preferiblemente un reforzador de la resistencia al impacto a la composición de poliamida semiaromática (B) con el fin de mejorar la resistencia al impacto a baja temperatura de la poliamida semiaromática (B1), y es más preferible el polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido descrito en la explicación de la composición de poliamida alifática (A) como reforzador de la resistencia al impacto.

Además, la composición de poliamida semiaromática (B) puede ser una composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) a la que se le ha conferido conductividad eléctrica, y el uso de una composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) permite que el tubo multicapa resultante tenga un rendimiento antiestático superior. La composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) puede obtenerse mediante la adición de una carga electroconductora tal como se describirá posteriormente con respecto a una capa electroconductora que comprende una composición de resina termoplástica que contiene una carga electroconductora.

3. Tubo multicapa

El tubo multicapa según la presente invención comprende al menos dos capas que tienen una capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) y una capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B). Es esencial que el tubo multicapa tenga la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) ya que esto sirve para mejorar la prevención de la permeación química.

En una realización preferible, la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) se dispone como la capa más exterior del tubo multicapa. Puede obtenerse un tubo multicapa que tiene una resistencia química y una flexibilidad superiores disponiendo la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) como la capa más exterior.

En una realización más preferible, la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone en el interior de la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A). En una realización incluso más preferible, la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone como la capa más interior del tubo multicapa. Además de obtener un tubo multicapa que tiene una superior resistencia a combustible deteriorado, puede inhibirse la elución de componentes de bajo peso molecular tales como monómeros u oligómeros provocada por contacto con gasolina que contiene alcohol disponiendo la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) como la capa más interior. En el caso que la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone como la capa más interior, la composición de poliamida semiaromática (B) puede ser una composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) a la que se le ha conferido conductividad eléctrica, y el tubo multicapa resultante demuestra una resistencia antiestática superior como resultado de usar la composición de poliamida semiaromática electroconductora (B).

En el tubo multicapa de la presente invención, aunque no hay limitaciones particulares sobre el grosor de cada capa y puede ajustarse según el tipo de polímero que compone cada capa y el número de capas, la aplicación y demás del tubo multicapa completo, el grosor de cada capa se determina teniendo en cuenta propiedades tales prevención de la permeación química, resistencia al impacto a baja temperatura y flexibilidad del tubo multicapa. En general, los grosores de la capa (a) y la capa (b) son respectivamente del 3% al 90% del grosor total del tubo multicapa. El grosor de la capa (b) es más preferiblemente del 5% al 80% e incluso más preferiblemente del 7% al 50% del grosor total del tubo multicapa teniendo en cuenta el equilibrio entre la resistencia al impacto a baja temperatura y la prevención de la permeación química.

No hay limitaciones particulares sobre el número total de capas del tubo multicapa de la presente invención siempre que comprenda al menos dos capas que tienen la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) y la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B). El tubo multicapa de la presente invención también puede tener una capa o dos o más capas que comprenden otras resinas termoplásticas además de las dos capas que consisten en la capa (a) y la capa (b) con el fin de obtener un tubo multicapa que confiere funciones adicionales o es económicamente ventajoso. Aunque el número de capas del tubo multicapa de la presente invención es de dos o más, el número de capas es preferiblemente de 8 o menos y más preferiblemente de 2 a 7 capas, a juzgar por el mecanismo de los dispositivos de producción de tubos.

El tubo multicapa de la presente invención comprende preferiblemente además una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C), en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular del mismo, además de la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) y la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B). En el tubo multicapa de la presente invención, una realización preferible de un tubo multicapa es un tubo multicapa que tiene una configuración de capa en la que la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone en el interior de la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A), y comprende además una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C) en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular del mismo, estando dispuesta la capa (c) en el interior de la capa (b). El polímero que contiene flúor (C) puede ser un polímero que contiene flúor electroconductor (C) al que se le ha conferido conductividad eléctrica, y el uso de un polímero que contiene flúor electroconductor (C) permite que el tubo multicapa resultante demuestre un rendimiento antiestático superior. El polímero que contiene flúor electroconductor (C) puede obtenerse añadiendo una carga electroconductora tal como se describirá posteriormente con respecto a una capa electroconductora que comprende una composición de resina termoplástica que contiene una carga electroconductora.

El polímero que contiene flúor (C) usado en la presente invención es un polímero que contiene flúor en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular del mismo (que también

se denominará polímero que contiene flúor (C)).

El polímero que contiene flúor (C) es un polímero (homopolímero o copolímero) que tiene al menos un tipo de unidad de repetición derivada de un monómero que contiene flúor. No hay limitaciones particulares al respecto, siempre que sea un polímero que contiene flúor que pueda procesarse mediante fusión en caliente.

En este caso, los ejemplos de monómeros que contienen flúor incluyen tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) (VDF), fluoruro de vinilo (VF), clorotrifluoroetileno (CTFE), triclorofluoroetileno, hexafluoropropileno (HFP), $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), $\text{CF}_2=\text{CF-OCH}_2\text{-R}^{\text{f2}}$ (en la que, R^{f2} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$ (en la que, p es 1 ó 2), y $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10). Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos específicos del $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionado anteriormente incluyen perfluoro(alquil vinil éteres) (también abreviados como PAVE) tales como $\text{CF}_2=\text{CFOCF}^2$ (perfluoro(metil vinil éter): PMVE), $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ (perfluoro(etil vinil éter): PEVE), $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (perfluoro(propil vinil éter): PPVE), $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (perfluoro(butil vinil éter): PBVE) o $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_6\text{F}$ (perfluoro(octil vinil éter): POVE). Entre estos, son preferibles $\text{CF}_2=\text{CFOCF}^2$ y $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

n en los compuestos representados por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ mencionada anteriormente (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10) es un número entero de 2 a 10 desde los puntos de vista de garantizar el efecto de modificar el polímero que contiene flúor (tal como inhibir la formación de grietas durante el moldeo de un copolímero y en productos moldeados del mismo) y obtener una reactividad de polimerización adecuada. Los ejemplos específicos incluyen $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{H}$. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Son preferibles los compuestos representados por $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ o $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$, y son preferibles los compuestos en los que n es de 2 a 4 en estas fórmulas, desde el punto de vista del equilibrio entre prevención de la permeación química y resistencia al agrietamiento provocado por tensiones ambientales del polímero que contiene flúor (C).

El polímero que contiene flúor (C) también puede contener además una unidad polimérica a base de un monómero que no contiene flúor además del monómero que contiene flúor mencionado anteriormente. Los ejemplos de monómeros que no contienen flúor incluyen olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como etileno, propileno o isobuteno, ésteres vinílicos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, lactato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo, crotonato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-butilo o crotonato de metilo, y vinil éteres tales como metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE), butil vinil éter (BVE), isobutil vinil éter (IBVE), ciclohexil vinil éter (CHVE) o glicidil vinil éter. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre estos, son preferibles etileno, propileno y acetato de vinilo, y es más preferible etileno.

Desde los puntos de vista de resistencia térmica, resistencia química y prevención de la permeación química, el polímero que contiene flúor (C) es preferiblemente un copolímero (C1) que comprende al menos una unidad de fluoruro de vinilideno (unidad de VDF), un copolímero (C2) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y unidad de etileno (unidad de E), un copolímero (C3) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y unidad de hexafluoropropileno (unidad de HFP) y/o unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), un copolímero (C4) que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE), o un copolímero (C5) que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) y unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE).

Los ejemplos del copolímero (C1) que comprende al menos una unidad de fluoruro de vinilideno (unidad de VDF) (que también se denominará copolímero de VDF (C1)) incluyen:

homopolímeros de fluoruro de vinilideno (poli(fluoruro de vinilideno)) (PVDF) (C1-1);

copolímeros que comprenden una unidad de VDF y unidad de TFE, en los que el contenido de la unidad de VDF es del 30% en moles al 99% en moles y el contenido de la unidad de TFE es del 1% en moles al 70% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C1-2);

copolímeros que comprenden una unidad de VDF, unidad de TFE y unidad de triclorofluoroetileno, en los que el

contenido de la unidad de VDF es del 10% en moles al 90% en moles, el contenido de la unidad de TFE es del 0% en moles al 90% en moles y el contenido de la unidad de triclorofluoroetileno es del 0% en moles al 30% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C1-3); y,

copolímeros que se componen de una unidad de VDF, unidad de TFE y unidad de HFP, en los que el contenido de la unidad de VDF es del 10% en moles al 90% en moles, el contenido de la unidad de TFE es del 0% en moles al 90% en moles y el contenido de la unidad de HFP es del 0% en moles al 30% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C1-4).

En el copolímero (C1-4) mencionado anteriormente, el contenido de la unidad de VDF es preferiblemente del 15% en moles al 84% en moles, el contenido de la unidad de TFE es preferiblemente del 15% en moles al 84% en moles y el contenido de la unidad de HFP es preferiblemente del 0% en moles al 30% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente.

Los ejemplos del copolímero (C2) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) y unidad de etileno (unidad de E) (que también se denominará copolímero de TFE (C2)) incluyen copolímeros en los que el contenido de la unidad de TFE es del 20% en moles o más basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente, y, adicionalmente, copolímeros en los que el contenido de la unidad de TFE es del 20% en moles al 80% en moles, el contenido de la unidad de E es del 20% en moles al 80% en moles y el contenido de unidades derivadas de monómeros capaces de copolimerizarse con los mismos es del 0% en moles al 60% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente.

Los ejemplos de los monómeros copolimerizables mencionados anteriormente incluyen hexafluoropropileno (HFP), aquellos representados por la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) y aquellos representados por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ mencionada anteriormente (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10). Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Los ejemplos del copolímero de TFE (C2) incluyen:

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, unidad de E y unidad de fluoroolefina derivada de una fluoroolefina representada por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ mencionada anteriormente (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10), en los que el contenido de la unidad de TFE es del 30% en moles al 70% en moles, el contenido de la unidad de E es del 20% en moles al 55% en moles y el contenido de la unidad de fluoroolefina derivada de una fluoroolefina representada por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_n\text{X}^4$ (en la que, X^3 y X^4 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10) es del 0% en moles al 10% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C2-1);

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, unidad de E, unidad de HFP y unidad derivada de un monómero copolimerizable con los mismos, en los que el contenido de la unidad de TFE es del 30% en moles al 70% en moles, el contenido de la unidad de E es del 20% en moles al 55% en moles, el contenido de la unidad de HFP es del 1% en moles al 30% en moles y el contenido de la unidad derivada de un monómero copolimerizable con los mismos es del 0% en moles al 10% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C2-2); y

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, unidad de E y unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), en los que el contenido de la unidad de TFE es del 30% en moles al 70% en moles, el contenido de la unidad de E es del 20% en moles al 55% en moles y el contenido de la unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) es del 0% en moles al 10% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C2-3).

Los ejemplos del copolímero (C3) que comprende al menos una unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE), unidad de hexafluoropropileno (unidad de HFP) y/o unidad de PAVE derivada de PAVE representado por la fórmula general $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) (que también se denominará polímero de TFE (C3)) incluyen:

copolímeros que comprenden una unidad de TFE y unidad de HFP, en los que el contenido de la unidad de TFE es

del 70% en moles al 95% en moles y preferiblemente del 85% en moles al 93% en moles, y el contenido de la unidad de HFP es del 5% en moles al 30% en moles y preferiblemente del 7% en moles al 15% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente (C3-1);

copolímeros que comprenden una unidad de TFE y un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), en los que el contenido de la unidad de TFE es del 70% en moles al 95% en moles y el contenido de un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) es del 5% en moles al 30% en moles (C3-2); y,

copolímeros que comprenden una unidad de TFE, unidad de HFP y un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), en los que el contenido de la unidad de TFE es del 70% en moles al 95% en moles y el contenido total de la unidad de HFP y el un tipo o dos o más tipos de unidades de PAVE derivadas de PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) es del 5% en moles al 30% en moles (C3-3).

Un copolímero que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) se refiere a un copolímero de clorotrifluoroetileno que tiene una unidad de CTFE ($-CFCl-CF_2-$) y se compone de una unidad de etileno (unidad de E) y/o unidad monomérica que contiene flúor (que también se denominará copolímero de CTFE (C4)).

No hay limitaciones particulares sobre el monómero que contiene flúor en el copolímero de CTFE (C4) mencionado anteriormente siempre que no sea CTFE, y los ejemplos de los mismos incluyen fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluoropropileno (HFP), PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico) y fluoroolefinas representadas por la fórmula general $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$ mencionada anteriormente (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10). Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

No hay limitaciones particulares sobre el copolímero de CTFE (C4), y los ejemplos de los mismos incluyen copolímeros de CTFE-PAVE, copolímeros de CTFE-VDF, copolímeros de CTFE-HFP, copolímeros de CTFE-E, copolímeros de CTFE-PAVE-E, copolímeros de CTFE-VDF-E y copolímeros de CTFE-HFP-E.

El contenido de la unidad de CTFE en el copolímero de CTFE (C4) es preferiblemente del 15% en moles al 70% en moles y más preferiblemente del 18% en moles al 65% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente. Por otro lado, el contenido de la unidad de E y/o unidad monomérica que contiene flúor es preferiblemente del 30% en moles al 85% en moles y más preferiblemente del 35% en moles al 82% en moles.

Un copolímero que comprende al menos una unidad de clorotrifluoroetileno (unidad de CTFE) y unidad de tetrafluoroetileno (unidad de TFE) se refiere a un copolímero de clorotrifluoroetileno (C5) que comprende una unidad de CTFE ($-CFCl-CF_2-$), unidad de TFE ($-CF_2-CF_2-$) y una unidad monomérica copolimerizable con CTFE y TFE (que también se denominará copolímero de CTFE-TFE (C5)).

No hay limitaciones particulares sobre el monómero copolimerizable en el copolímero de CTFE-TFE (C5) mencionado anteriormente siempre que no sea CTFE o TFE, y los ejemplos del mismo incluyen fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluoropropileno (HFP), PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), monómeros que contienen flúor tales como fluoroolefinas representadas por la fórmula general $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$ mencionada anteriormente (en la que, X^1 y X^2 mutua e independientemente representan un átomo de hidrógeno o átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 10) y monómeros que no contienen flúor tales como olefinas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como etileno, propileno o isobuteno, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo, o vinil éteres tales como metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE) o butil vinil éter (BVE). Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. Entre estos, es preferible PAVE representado por la fórmula general $CF_2=CFOR^{f1}$ mencionada anteriormente (en la que, R^{f1} representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener un átomo de oxígeno etérico), son más preferibles perfluoro(metil vinil éter) (PMVE) y perfluoro(propil vinil éter) (PPVE) y es incluso más preferible PPVE desde el punto de vista de garantizar una adecuada resistencia térmica.

No hay limitaciones particulares sobre el copolímero de CTFE-TFE (C5), y los ejemplos del mismo incluyen copolímeros de CTFE-TFE, copolímeros de CTFE-TFE-HFP, copolímeros de CTFE-TFE-VDF, copolímeros de CTFE-

TFE-PAVE, copolímeros de CTFE-TFE-E, copolímeros de CTFE-TFE-HFP-PAVE y copolímeros de CTFE-TFE-VDF-PAVE. Entre estos, son preferibles los copolímeros de CTFE-TFE-PAVE y copolímeros de CTFE-TFE-HFP-PAVE.

El contenido total de la unidad de CTFE y unidad de TFE en el copolímero de CTFE-TFE (C5) es preferiblemente del 90% en moles al 99,9% en moles, y el contenido de la unidad monomérica mencionada anteriormente polimerizable con CTFE y TFE es preferiblemente del 0,1% en moles al 10% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente, desde los puntos de vista de garantizar una capacidad de moldeo favorable, resistencia al agrietamiento provocado por tensión ambiental, prevención de la permeación química, resistencia térmica y propiedades mecánicas.

El contenido de la unidad de CTFE en el copolímero de CTFE-TFE (C5) es preferiblemente del 15% en moles al 80% en moles, más preferiblemente del 17% en moles al 70% en moles e incluso más preferiblemente del 19% en moles al 65% en moles, basándose en un valor del 100% para la cantidad total de la unidad de CTFE y unidad de TFE mencionadas anteriormente, desde los puntos de vista de garantizar una capacidad de moldeo favorable, resistencia al agrietamiento provocado por tensiones ambientales y prevención de la permeación química.

En el copolímero de CTFE-FTE (C5), en el caso que el monómero polimerizable mencionado anteriormente con CTFE y FTE sea PAVE, el contenido de la unidad de PAVE es preferiblemente del 0,5% en moles al 7,0% en moles y más preferiblemente del 1,0% en moles al 5,0% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente.

En el copolímero de CTFE-FTE (C5), en el caso que el monómero polimerizable mencionado anteriormente con CTFE y TFE sea HFP y PAVE, el contenido total de la unidad de HFP y unidad de PAVE es preferiblemente del 0,5% en moles al 7,0% en moles y más preferiblemente del 1,0% en moles al 5,0% en moles, basándose en todos los monómeros excluyendo el monómero que contiene grupo funcional que se describirá posteriormente.

El copolímero de TFE (C3), el copolímero de CTFE (C4) y el copolímero de CTFE-TFE (C5) demuestran una prevención de la permeación química superior y tienen propiedades de barrera significativamente superiores con respecto a la gasolina que contiene alcohol. El coeficiente de permeabilidad con respecto a la gasolina que contiene alcohol es el valor que se calcula a partir del cambio en masa tal como se mide a 60°C colocando una lámina obtenida de la resina que va a medirse en una cubeta de medición del coeficiente de permeabilidad que contiene un disolvente mixto de isooctano, tolueno y etanol mezclados a una razón en volumen de isooctano:tolueno:etanol de 45:45:10. El coeficiente de permeabilidad del alcohol que contiene gasolina del copolímero de TFE (C3), el copolímero de CTFE (C4) y el copolímero de CTFE-TFE (C5) es preferiblemente de 1,5 g·mm/(mm²·día) o menos, más preferiblemente de 0,01 g·mm/(mm²·día) a 1,0 g·mm/(mm²·día) e incluso más preferiblemente de 0,02 g·mm/(mm²·día) a 0,8 g·mm/(mm²·día).

El polímero que contiene flúor (C) usado en la presente invención puede obtenerse mediante (co)polimerización de un monómero que compone el polímero mediante un método de polimerización convencional. Entre estos, se usa principalmente polimerización por radicales. Concretamente, no hay limitaciones particulares sobre los medios usados para iniciar la polimerización siempre que permita que la polimerización por radicales avance, y la polimerización se inicia mediante, por ejemplo, un iniciador de la polimerización por radicales orgánico o inorgánico, calor, luz o radiación ionizante.

No hay limitaciones particulares sobre el método usado para producir el polímero que contiene flúor (C), y se usa un método de polimerización que usa un iniciador de la polimerización por radicales comúnmente usado. Puede usarse un método de polimerización conocido, cuyos ejemplos incluyen polimerización en bloque, polimerización en disolución usando un disolvente orgánico tal como un fluorohidrocarburo, clorohidrocarburo, fluoroclorohidrocarburo, alcohol o hidrocarburo, polimerización en suspensión usando un medio acuoso y disolvente orgánico adecuado según sea necesario, y polimerización en emulsión usando un medio acuoso y un emulsionante.

Además, la polimerización puede llevarse a cabo mediante procedimiento discontinuo o continuo usando un reactor de polimerización de tipo agitación de un solo tanque o múltiples tanques o un reactor de polimerización tubular.

La temperatura de descomposición a una semivida de 10 horas del iniciador de la polimerización por radicales es preferiblemente de 0°C a 100°C y más preferiblemente de 20°C a 90°C. Los ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-ciclopropilpropionitrilo), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis[2-(hidroximetil)propionitrilo] o 4,4'-azobis(4-ácido cianopentanoico), hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo o hidroperóxido de cumeno, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo o peróxido de dicumilo, peróxidos de dialquilo que no son a base de flúor tales como peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo, peróxidos de cetona tales como peróxido de metil etil cetona o peróxido de ciclohexanona, peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo o peroxiacetato de t-butilo, diacilperóxidos que contienen flúor tales como compuestos representados por (Z(CF₂)_p(COO))₂ (en la que, Z representa un átomo de hidrógeno, átomo de flúor o átomo de cloro, y p es un número entero de 1 a 10), y peróxidos inorgánicos

tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Además, cuando se produce el polímero que contiene flúor (C), se usa preferiblemente un agente de transferencia de cadena común para ajustar el peso molecular. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen alcoholes tales como metanol o etanol, clorofluorohidrocarburos tales como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano o 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, hidrocarburos tales como pentano, hexano o ciclohexano, y clorohidrocarburos tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno o cloruro de metilo. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

No hay limitaciones particulares sobre las condiciones de polimerización, y la temperatura de polimerización es preferiblemente de 0°C a 100°C y más preferiblemente de 20°C a 90°C. En general, es preferible una temperatura baja para evitar disminuciones en la resistencia térmica atribuibles a la formación de cadenas de etileno-etileno en el polímero. Aunque se determina de manera adecuada según el tipo y la cantidad de disolvente usado, la presión de vapor, la temperatura de polimerización y otras condiciones de polimerización, la presión de polimerización es preferiblemente de 0,1 MPa a 10 MPa y más preferiblemente de 0,5 MPa a 3 MPa. El tiempo de polimerización es preferiblemente de 1 hora a 30 horas.

Además, aunque no hay limitaciones particulares sobre el peso molecular del polímero que contiene flúor (C), el polímero es preferiblemente un sólido a temperatura ambiente, y el polímero *per se* puede usarse como un elastómero o una resina termoplástica, y similares. Además, el peso molecular se controla mediante la concentración de monómero usada en la polimerización, la concentración del iniciador de la polimerización, la concentración del agente de transferencia de cadena y la temperatura.

En el caso de que el polímero que contiene flúor (C) se extruya conjuntamente con la composición de poliamida alifática (A) y la composición de poliamida semiaromática (B) mencionadas anteriormente, y similares, con el fin de garantizar una estabilidad en estado fundido adecuada a lo largo de un intervalo de temperatura de amasado e intervalo de temperatura de moldeo que no provocan un deterioro significativo del mismo, la velocidad de flujo del fundido a una temperatura 50°C mayor que el punto de fusión del polímero que contiene flúor (C) y a una carga de 5 kg es preferiblemente de 0,5 g/10 minutos a 200 g/10 minutos y más preferiblemente de 1 g/10 minutos a 100 g/10 minutos.

Además, el punto de fusión y el punto de transición vítrea del polímero que contiene flúor (C) pueden ajustarse seleccionando el tipo, la razón de material compuesto, etc., del monómero que contiene flúor y otros monómeros. Aunque el punto de fusión del monómero que contiene flúor (C) se selecciona de manera adecuada según el fin, la aplicación y el método de uso, en el caso de extrusión conjunta con la composición de poliamida alifática (A), la composición de poliamida semiaromática (B), y similares, mencionadas anteriormente, el punto de fusión es preferiblemente próximo a la temperatura de moldeo de la resina. Por consiguiente, el punto de fusión del polímero que contiene flúor (C) se optimiza preferiblemente ajustando de manera adecuada las razones del monómero que contiene flúor, el monómero que no contiene flúor y el monómero que contiene grupo funcional mencionados anteriormente que se describirán posteriormente. El punto de fusión del polímero que contiene flúor (C) es preferiblemente de 150°C a 320°C, más preferiblemente de 170°C a 310°C e incluso más preferiblemente de 180°C a 300°C, desde los puntos de vista de garantizar una adecuada estabilidad de fusión por calor cuando se extruye conjuntamente con la composición de poliamida alifática (A) y la composición de poliamida semiaromática (B), así como adecuada capacidad de moldeo continua, resistencia térmica del polímero que contiene flúor (C), resistencia química y prevención de la permeación química.

En este caso, el punto de fusión se define como la temperatura del valor máximo de una curva de fusión medida usando un calorímetro de barrido diferencial y calentando una muestra hasta una temperatura igual a o mayor que el punto de fusión predicho, enfriando la muestra hasta 30°C reduciendo la temperatura a una velocidad de 10°C por minuto y permitiendo que repose durante 1 minuto, y luego elevando la temperatura a una velocidad de 10°C por minuto durante 1 minuto.

El polímero que contiene flúor (C) usado en la presente invención tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino dentro de la estructura molecular del mismo, y el grupo funcional puede estar contenido en el extremo terminal molecular, la cadena lateral o la cadena principal del polímero que contiene flúor (C). Además, el grupo funcional puede usarse solo en el polímero que contiene flúor (C) o pueden usarse dos o más tipos de grupos funcionales en combinación. El tipo y contenido del grupo funcional se determina de manera adecuada según el tipo, la forma y la aplicación del contra material adherido al polímero que contiene flúor (C), el nivel requerido de adhesión entre capas, el método de adhesión, el método de introducción del grupo funcional, y similares.

Los ejemplos de grupos funcionales que tienen reactividad con un grupo amino incluyen al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, grupo anhídrido de ácido o carboxilato, grupo hidroxilo, grupo sulfo o sulfonato, grupo epoxi, grupo ciano, grupo carbonato y grupo haloformilo. Es particularmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, grupos anhídrido de ácido o carboxilato, grupo epoxi,

grupo carbonato y grupo haloformilo.

Los ejemplos de métodos usados para introducir el grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en el polímero que contiene flúor (C) incluyen: (i) un método de copolimerización de un monómero copolimerizable que tiene un grupo funcional cuando se polimeriza el polímero que contiene flúor (C), (ii) un método de introducción de un grupo funcional en el extremo terminal molecular del polímero que contiene flúor (C) durante la polimerización usando un iniciador de la polimerización o agente de transferencia de cadena, y similares, y (iii) un método de inserción de un compuesto que tiene un grupo funcional, que permite la inserción de un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino (compuesto de inserción) en el polímero que contiene flúor. Estos métodos de introducción pueden usarse solos o pueden usarse de manera adecuada en combinación. En el caso de considerar la adhesión entre capas en el tubo multicapa, el polímero que contiene flúor (C) se produce preferiblemente según el método (i) o (ii) mencionado anteriormente. Los métodos de producción propuestos por la publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-18035, publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-25952, publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-25954, publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-173230, publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-173446, publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-173447 y publicación de patente japonesa no examinada n.º H10-503236 deben hacerse referencia con respecto al método (iii). Lo siguiente proporciona una explicación del método (i) de copolimerización de un monómero copolimerizable que tiene un grupo funcional cuando se polimeriza un polímero que contiene flúor, y método (ii) de introducción de un grupo funcional en el extremo terminal molecular de un polímero que contiene flúor usando un iniciador de la polimerización y similares.

En el método de copolimerización de un monómero copolimerizable que tiene un grupo funcional (que también se abreviará como monómero que contiene grupo funcional), cuando se produce el polímero que contiene flúor (C), se usa un monómero que contiene grupo funcional que contiene al menos un tipo de grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, grupo anhídrido de ácido o carboxilato, grupo hidroxilo, grupo sulfo o sulfonato, grupo epoxi y grupo ciano para el monómero polimerizado. Los ejemplos de monómeros que contienen grupo funcional incluyen monómeros que contienen grupo funcional y que no contienen flúor y monómeros que contienen grupo funcional y que contienen flúor.

Los ejemplos de monómeros que contienen grupo funcional y que no contienen flúor incluyen ácidos carboxílicos insaturados y derivados de éster de los mismos tales como ácido acrílico, ácidos acrílicos halogenados (excluyendo ácido fluoroacrílico), ácido metacrílico, ácidos metacrílicos halogenados (excluyendo ácido fluorometacrílico), ácido maleico, ácidos maleicos halogenados (excluyendo ácido fluoromaleico), ácido fumárico, ácidos fumáricos halogenados (excluyendo ácido fluorofumárico), ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico o ácido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, monómeros que contienen grupo carboxilo tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido succínico, anhídrido citracónico o anhídrido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico (anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico), y monómeros que contienen grupo epoxi tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo o glicidil éter. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos. El monómero que contiene grupo funcional y que no contiene flúor se determina teniendo en cuenta la reactividad de copolimerización con el monómero que contiene flúor usado. La selección de un monómero que contiene grupo funcional y que no contiene flúor adecuado permite que la polimerización avance de manera favorable y facilita una introducción uniforme del monómero que contiene grupo funcional y que no contiene flúor en la cadena principal, y como resultado del mismo, ofrece la ventaja de ser capaz de reducir los niveles de monómero sin reaccionar e impurezas.

Los ejemplos de monómeros que contienen grupo funcional y que contienen flúor incluyen compuestos insaturados representados por la fórmula general $CX^3=CX^4-(R^1)_n-Y$ (en la que, Y representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en -OH, -CH₂OH, -COOM (en la que, M representa un átomo de hidrógeno o metal alcalino), grupo derivado de grupo carboxilo, -SO₃M (en la que, M representa un átomo de hidrógeno o metal alcalino), grupo derivado de ácido sulfónico, grupo epoxi y -CN, X³ y X⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o átomos de flúor (siempre que en el caso de que X³ y X⁴ sean ambos átomos de hidrógeno, n = 1 y R¹ incluye un átomo de flúor), y R¹ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, grupo oxialquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, grupo alquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que tiene un enlace éter o grupo oxialquileo que contiene flúor que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que tiene un enlace éter, y n es 0 ó 1).

Los ejemplos de grupos derivados de grupos carboxilo representados por Y en la fórmula general mencionada anteriormente incluyen grupos representados por la fórmula general -C(=O)Q¹ (en la que, Q¹ representa -OR², -NH₂, F, Cl, Br o I, y R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono).

Los ejemplos de grupos derivados de ácido sulfónico representados por Y en la fórmula general mencionada anteriormente incluyen grupos representados por la fórmula general -SO₂Q² (en la que, Q² representa -OR³, -NH₂, F, Cl, Br o I, y R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono).

La Y mencionada anteriormente representa preferiblemente -COOH, -CH₂OH, -SO₃H, -SO₃Na, -SO₂F o -CN.

Los ejemplos de monómeros que contienen grupo funcional y que contienen flúor en el caso, por ejemplo, de que el grupo funcional tenga un grupo carbonilo, incluyen fluoruro de ácido perfluoroacrílico, fluoruro de ácido 1-perfluoroacrílico, fluoruro de ácido acrílico, fluoruro de ácido 1-trifluorometacrílico y ácido perfluorobutenoico. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

El contenido del monómero que contiene grupo funcional en el polímero que contiene flúor (C) es preferiblemente del 0,05% en moles al 20% en moles, más preferiblemente del 0,05% en moles al 10% en moles e incluso más preferiblemente del 0,1% en moles al 5% en moles, desde los puntos de vista de garantizar una adecuada adhesión entre capas, garantizar una adecuada resistencia térmica sin conllevar a una disminución en la adhesión entre capas atribuible al uso y las condiciones ambientales, y evitar la aparición de adhesión defectuosa, coloración y formación de espuma cuando se procesa a altas temperaturas así como la aparición de separación, coloración, formación de espuma y elución atribuibles a la descomposición durante el uso a altas temperaturas. Si el contenido del monómero que contiene grupo funcional está dentro de los intervalos mencionados anteriormente, no hay disminuciones en la tasa de polimerización durante la producción y el polímero que contiene flúor (C) demuestra una adhesión superior con respecto al contra material. No hay limitaciones particulares sobre el método usado para añadir el monómero que contiene grupo funcional, y puede añadirse todo de una vez al inicio de la polimerización o puede añadirse continuamente durante el curso de la polimerización. Aunque el método de adición se selecciona de manera adecuada según la reactividad de descomposición del iniciador de la polimerización y la temperatura de polimerización, durante la polimerización, la cantidad de monómero que contiene grupo funcional que se consume se suministra preferiblemente al tanque de polimerización o bien de manera continua o bien intermitente, ya que la cantidad del mismo se consume mediante polimerización para mantener la concentración del monómero que contiene grupo funcional dentro de este intervalo.

Además, siempre que se satisfaga el contenido mencionado anteriormente, el polímero que contiene flúor puede ser una mezcla de un polímero que contiene flúor que tiene un grupo funcional introducido en el mismo y un polímero que contiene flúor que no tiene un grupo funcional introducido en el mismo.

En el método (ii) de introducción de un grupo funcional en el extremo terminal molecular de un polímero que contiene flúor usando un iniciador de la polimerización y similares, el grupo funcional se introduce en un extremo terminal o ambos extremos terminales de la cadena molecular del polímero que contiene flúor. El grupo funcional introducido en el extremo terminal es preferiblemente un grupo carbonato o grupo haloformilo.

El grupo carbonato introducido como grupo terminal del polímero que contiene flúor (C) es normalmente un grupo que tiene un enlace -OC(=O)O- , y los ejemplos específicos del mismo incluyen aquellos que tienen la estructura de un grupo -OC(=O)O-R^4 (en la que, R^4 representa un grupo hidrógeno, grupo orgánico (tal como un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y un enlace éter), o un elemento del grupo I, II o VII), tal como -OC(=O)OCH_3 , $\text{-OC(=O)OC}_3\text{H}_7$, $\text{-OC(=O)OC}_8\text{H}_{17}$ o $\text{-OC(=O)OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$. El grupo haloformilo tiene específicamente una estructura representada por -COZ (en la que, Z representa un átomo de halógeno), y los ejemplos del mismo incluyen -COF y -COCl . Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Además, aunque pueden emplearse diversos métodos que usan un iniciador de la polimerización o agente de transferencia de cadena para introducir un grupo carbonato en el extremo terminal molecular de un polímero, puede usarse preferiblemente un método que usa un peróxido, y particularmente un peroxicarbonato o peroxiéster, como iniciador de la polimerización desde el punto de vista de rendimiento en cuanto a economía, resistencia térmica, resistencia química, y similares. Según este método, puede introducirse un grupo carbonato derivado de peroxicarbonato, un grupo éster derivado de peroxiéster o un grupo haloformilo obtenido mediante la conversión de estos grupos funcionales en el extremo terminal del polímero. Entre estos iniciadores de la polimerización, es más preferible el uso de peroxicarbonato dado que permite que la temperatura de polimerización se reduzca y la reacción de iniciación no vaya acompañada por reacciones laterales.

Aunque pueden emplearse diversos métodos para introducir un grupo haloformilo en el extremo terminal molecular de un polímero, puede introducirse un grupo haloformilo calentando el grupo carbonato de un polímero que contiene flúor que tiene un grupo carbonato en un extremo terminal del mismo, tal como se describió previamente, para provocar que el grupo carbonato experimente descomposición térmica (descarboxilación).

Los ejemplos de peroxicarbonatos incluyen peroxicarbonato de diisopropilo, peroxicarbonato de di-n-propilo, carbonato de peroxiisopropilo y t-butilo, carbonato de peroximetacrililoxietilo y t-butilo, peroxicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo) y peroxicarbonato de di-2-etilhexilo. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estos compuestos.

Aunque varía según el tipo (composición, etc.) y peso molecular del polímero objetivo, las condiciones de polimerización y el tipo de iniciador usado, la cantidad de peroxicarbonato usada es preferiblemente de 0,05 partes en peso a 20 partes en peso y más preferiblemente de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso de todos los polímeros obtenidos mediante polimerización, desde los puntos de vista de controlar de manera adecuada la tasa de polimerización y garantizar una adecuada tasa de polimerización. El contenido del grupo

carbonato en un extremo terminal molecular del polímero puede controlarse ajustando las condiciones de polimerización. No hay limitaciones particulares sobre el método usado para añadir el iniciador de la polimerización, y puede añadirse todo de una vez al inicio de la polimerización o puede añadirse continuamente durante el curso de la polimerización. El método de adición se selecciona de manera adecuada según la reactividad de descomposición del iniciador de la polimerización y la temperatura de polimerización.

El número de grupos funcionales terminales por 10^6 átomos de carbono de cadena principal en el polímero que contiene flúor (C) es preferiblemente de 150 a 3.000, más preferiblemente de 200 a 2.000 e incluso más preferiblemente de 300 a 1.000, desde los puntos de vista de garantizar una adecuada adhesión entre capas, garantizar una adecuada resistencia térmica sin conllevar a una disminución en la adhesión entre capas atribuible al uso y las condiciones ambientales, y evitar la aparición de adhesión defectuosa, coloración y formación de espuma cuando se procesa a altas temperaturas así como la aparición de separación, coloración, formación de espuma y elución atribuibles a la descomposición durante el uso a altas temperaturas. Además, siempre que se satisfaga el número de grupos funcionales mencionado anteriormente, el polímero que contiene flúor puede ser una mezcla de un polímero que contiene flúor que tiene un grupo funcional introducido en el mismo y un polímero que contiene flúor que no tiene un grupo funcional introducido en el mismo.

Tal como se ha descrito anteriormente, el polímero que contiene flúor (C) usado en la presente invención es un polímero que contiene flúor que se introduce con un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino. Tal como se describió previamente, el polímero que contiene flúor (C) introducido con un grupo funcional *per se* puede mantener propiedades superiores únicas para polímeros que contienen flúor tales como resistencia térmica, resistencia al agua, baja fricción, resistencia química, resistencia a la intemperie, antiincrustaciones o prevención de la permeación química, y también es ventajoso en cuanto a productividad y coste.

Además, como resultado de contener un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular del mismo, puede impartirse una adhesión entre capas superior con otros diversos materiales para los cuales la adhesión entre capas era inadecuada o imposible directamente a un tubo multicapa sin tener que realizar un tratamiento de superficie u otro tratamiento especial y sin tener que recubrir con una resina adhesiva y similares.

Pueden añadirse diversos aditivos tales como cargas inorgánicas, fibras de vidrio, fibras de carbono, óxido de metal o carbono al polímero que contiene flúor (C) usado en la presente invención correspondiente con el fin o la aplicación dentro de un intervalo que no afecta al rendimiento del mismo. Además, pueden mezclarse pigmento, absorbente de rayos ultravioleta y otros aditivos opcionales además de la carga. Además de estos aditivos, pueden añadirse otras resinas tales como resinas a base de flúor o resinas termoplásticas o caucho sintético, y similares, haciendo posible mejorar las propiedades mecánicas, mejorar la resistencia a la intemperie, impartir propiedades de diseño, evitar la electricidad estática o mejorar la capacidad de moldeo, y similares.

Los ejemplos de otras resinas termoplásticas distintas del polímero que contiene flúor (C), que son distintas de la poliamida alifática (A1) y poliamida semiaromática (B1) definidas en la presente invención, incluyen poli(meta-xilenadipamida) (poliamida MXD6), poli(meta-xilensuberamida) (poliamida MXD8), poli(meta-xilenazelaamida) (poliamida MXD9), poli(meta-xilensebacamida) (poliamida MXD10), poli(meta-xilendodecamida) (poliamida MXD12), poli(meta-xilentereftalamida) (poliamida MXDT), poli(meta-xilenisofaltalamida) (poliamida MXDI), poli(meta-xilenhaxahidrotereftalamida) (poliamida MXDT(H)), poli(meta-xilenonaftalamida) (poliamida MXDN), poli(para-xilenadipamida) (poliamida PXD6), poli(para-xilensuberamida) (poliamida PXD8), poli(para-xilenazelaamida) (poliamida PXD9), poli(para-xilensebacamida) (poliamida PXD10), poli(para-xilendodecamida) (poliamida PXD12), poli(para-xilentereftalamida) (poliamida PXDT), poli(para-xilenisofaltalamida) (poliamida PXDI), poli(para-xilenhaxahidrotereftalamida) (poliamida PXDT(H)), poli(para-xilenonaftalamida) (poliamida PXDN), poli(para-fenilentereftalamida) (poliamida PPTA), poli(para-fenilenisofaltalamida) (poliamida PPIA), poli(meta-fenilentereftalamida) (poliamida PMTA), poli(meta-fenilenisofaltalamida) (poliamida PMIA), poli(2,6-naftalendimetilenadipamida) (poliamida 2,6-BAN6), poli(2,6-naftalendimetilensuberamida) (poliamida 2,6-BAN8), poli(2,6-naftalendimetilenazelaamida) (poliamida 2,6-BAN9), poli(2,6-naftalendimetilensebacamida) (poliamida 2,6-BAN10), poli(2,6-naftalendimetilendodecamida) (poliamida 2,6-BAN12), poli(2,6-naftalendimetilentereftalamida) (poliamida 2,6-BANT), poli(2,6-naftalendimetilenisofaltalamida) (poliamida 2,6-BANI), poli(2,6-naftalendimetilenhaxahidrotereftalamida) (poliamida 2,6-BANT(H)), poli(2,6-naftalendimetilenaftalamida) (poliamida 2,6-BANN), poli(1,3-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,3-BAC6), poli(1,3-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,3-BAC8), poli(1,3-ciclohexanodimetilenazelaamida) (poliamida 1,3-BAC9), poli(1,3-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,3-BAC10), poli(1,3-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,3-BAC12), poli(1,3-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,3-BACT), poli(1,3-ciclohexanodimetilenisofaltalamida) (poliamida 1,3-BACI), poli(1,3-ciclohexanodimetilenhaxahidrotereftalamida) (poliamida 1,3-BACT(H)), poli(1,3-ciclohexanodimetilenaftalamida) (poliamida 1,3-BACN), poli(1,4-ciclohexanodimetilenadipamida) (poliamida 1,4-BAC6), poli(1,4-ciclohexanodimetilensuberamida) (poliamida 1,4-BAC8), poli(1,4-ciclohexanodimetilenazelaamida) (poliamida 1,4-BAC9), poli(1,4-ciclohexanodimetilensebacamida) (poliamida 1,4-BAC10), poli(1,4-ciclohexanodimetilendodecamida) (poliamida 1,4-BAC12), poli(1,4-ciclohexanodimetilentereftalamida) (poliamida 1,4-BACT), poli(1,4-ciclohexanodimetilenisofaltalamida) (poliamida 1,4-BACI), poli(1,4-ciclohexanodimetilenhaxahidrotereftalamida) (poliamida 1,4-BACT(H)), poli(1,4-ciclohexanodimetilenaftalamida) (poliamida 1,4-BACN), poli(4,4'-metilénbisciclohexilenaftalamida) (poliamida PACM6), poli(4,4'-

metilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACM8), poli(4,4'-metilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACM9), poli(4,4'-metilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACM10), poli(4,4'-metilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACM12), poli(4,4'-metilbisciclohexilentetradecamida) (poliamida PACM14), poli(4,4'-metilbisciclohexilenhexadecamida) (poliamida PACM16), poli(4,4'-metilbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACM18), poli(4,4'-metilbisciclohexilenteretalamida) (poliamida PACMT), poli(4,4'-metilbisciclohexilenisotalamida) (poliamida PACMI), poli(4,4'-metilbisciclohexilenhexahidrotetalamida) (poliamida PACMT(H)), poli(4,4'-metilbisciclohexilenaftalamida) (poliamida PACMN), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)adipamida) (poliamida MACM6), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)suberamida) (poliamida MACM8), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)azelamida) (poliamida MACM9), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)sebacamida) (poliamida MACM10), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)dodecamida) (poliamida MACM12), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)tetradecamida) (poliamida MACM14), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)hexadecamida) (poliamida MACM16), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)octadecamida) (poliamida MACM18), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)teretalamida) (poliamida MACMT), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)isotalamida) (poliamida MACMI), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)hexahidrotetalamida) (poliamida MACMT(H)), poli(4,4'-metilbis(2-metil-ciclohexileno)naftalamida) (poliamida MACMN), poli(4,4'-propilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACP6), poli(4,4'-propilbisciclohexilensuberamida) (poliamida PACP8), poli(4,4'-propilbisciclohexilenzelamida) (poliamida PACP9), poli(4,4'-propilbisciclohexilensebacamida) (poliamida PACP10), poli(4,4'-propilbisciclohexilendodecamida) (poliamida PACP12), poli(4,4'-propilbisciclohexilentetradecamida) (poliamida PACP14), poli(4,4'-propilbisciclohexilenhexadecamida) (poliamida PACP16), poli(4,4'-propilbisciclohexilenoctadecamida) (poliamida PACP18), poli(4,4'-propilbisciclohexilenteretalamida) (poliamida PACPT), poli(4,4'-propilbisciclohexilenisotalamida) (poliamida PACPI), poli(4,4'-propilbisciclohexilenhexahidrotetalamida) (poliamida PACPT(H)), poli(4,4'-propilbisciclohexilenaftalamida) (poliamida PACPN), poli(isoforesadipamida) (poliamida IPD6), poli(isoforesuberamida) (poliamida IPD8), poli(isoforeszelamida) (poliamida IPD9), poli(isoforessebacamida) (poliamida IPD10), poli(isoforesdodecamida) (poliamida IPD12), poli(isoforesenteretalamida) (poliamida IPDT), poli(isoforesisotalamida) (poliamida IPDI), poli(isoforeshexahidrotetalamida) (poliamida IPDT(H)), poli(isoforesnaftalamida) (poliamida IPDN), politetrametilentetramida (poliamida 4T), politetrametilenisotalamida (poliamida 4I), politetrametilenhexahidrotetramida (poliamida 4T(H)), politetrametilenonaftalamida (poliamida 4N), polipentametilentetramida (poliamida 5T), polipentametilenisotalamida (poliamida 5I), polipentametilenhexahidrotetramida (poliamida 5T(H)), polipentametilenonaftalamida (poliamida 5N), polihexametilentetramida (poliamida 6T), polipentametilenisotalamida (poliamida 6I), polipentametilenhexahidrotetramida (poliamida 6T(H)), polipentametilenonaftalamida (poliamida 6N), poli(2-metilpentametilentetramida) (poliamida M5T), poli(2-metilpentametilenisotalamida) (poliamida M5I), poli(2-metilpentametilenhexahidrotetramida) (poliamida M5T(H)), poli(2-metilpentametilenonaftalamida) (poliamida M5N), polinonametilenisotalamida (poliamida 9I), polinonametilenhexahidrotetramida (poliamida 9T(H)), poli(2-metiloctametilenisotalamida) (poliamida M8I), poli(2-metiloctametilenhexahidrotetramida) (poliamida M8T(H)), politrimetilhexametilentetramida (poliamida TMHT), politrimetilhexametilenisotalamida (poliamida TMHI), politrimetilhexametilenhexahidrotetramida (poliamida TMHT(H)), politrimetilhexametilenonaftalamida (poliamida TMHN), polidecametilentetramida (poliamida 10T), polidecametilenisotalamida (poliamida 10I), polidecametilenhexahidrotetramida (poliamida 10T(H)), polidecametilenonaftalamida (poliamida 10N), poliundecametilentetramida (poliamida 11T), poliundecametilenisotalamida (poliamida 11I), poliundecametilenhexahidrotetramida (poliamida 11T(H)), poliundecametilenonaftalamida (poliamida 11N), polidodecametilentetramida (poliamida 12T), polidodecametilenisotalamida (poliamida 12I), polihexahidrotetramida (poliamida 12T(H)), polidodecametilenonaftalamida (poliamida 12N) y copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida de estas poliamidas y/o materiales de partida de la poliamida alifática (A1) mencionada anteriormente.

Los ejemplos de polímeros que contienen flúor distintos de los definidos en la presente invención (en este caso, distintos de los definidos en la presente invención se refieren a los polímeros que contienen flúor que no contienen un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino) incluyen polímeros que contienen flúor tales como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), politetrafluoroetileno (PTFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter) (PFA), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (EFEP), copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (THV), copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno, copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de clorotrifluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno, copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-tetrafluoroetileno (CPT), copolímero de clorotrifluoroetileno-perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno, copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter), copolímero

de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno y copolímero de clorotrifluoroetileno-tetrafluoroetileno-fluoruro de vinilideno-perfluoro(alquil vinil éter)-hexafluoropropileno. Disponer una capa que comprende un polímero que contiene flúor que no contiene grupo funcional en el interior de la capa (c) que comprende el polímero que contiene flúor (C) que contiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino hace posible obtener resistencia al impacto a baja temperatura, prevención de la permeación química y resistencia al agrietamiento provocado por tensión ambiental, a la vez que además resulta económicamente ventajoso.

Además, los ejemplos adicionales incluyen resinas a base de poliolefina tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), polipropileno (PP), polibuteno (PB), polimetilpenteno (TPX), copolímero de etileno-propileno (EPR), copolímero de etileno-buteno (EBR), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno-acetato de vinilo cetona (EVOH), copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), copolímero de etileno-metacrilato de metilo (EMMA) o copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), resinas a base de poliestireno tales como poliestireno (PS), poliestireno sindiotáctico (SPS), copolímero de metacrilato de metilo-estireno (MS), metacrilato de metilo-estireno-polibutadieno (MBS), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de estireno-isopreno (SIR), copolímero de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), grupos carboxilo y sales metálicas de los mismos (sales de Na, Zn, K, Ca y Mg) tales como aquellas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico o ácido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, grupos anhídrido de ácido tales como aquellos de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico o anhídrido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, las resinas a base de poliolefina y resinas a base de poliestireno mencionadas anteriormente que contienen un grupo epoxi u otro grupo funcional tal como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, etacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo o citraconato de glicidilo, resinas a base de poliéster tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(isoftalato de etileno) (PEI), copolímero de poli(tereftalato de etileno-isoftalato de etileno) (PET/PEI), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de ciclohexendimetileno) (PCT), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(naftalato de buteno) (PBN), poliarilato (PAR), poliéster de cristal líquido (LCP), poli(ácido láctico) (PLA) o poli(ácido glicólico) (PGA), resinas a base de poliéter tales como poliacetato (POM) o polifenilén éter (PPO), resinas a base de polisulfona tales como polisulfona (PSU), poliéter sulfona (PESU) o polifenilsulfona (PPSU), resinas a base de politioéter tales como poli(sulfuro de fenileno) (PPS) o politioéter sulfona (PTES), resinas a base de policetona tales como policetona (PK), poliéter cetona (PEK), poliéter éter cetona (PEEK), poliéter cetona cetona (PEKK), poliéter éter éter cetona (PEEEK), poliéter éter cetona cetona (PEEKK), poliéter cetona cetona (PEKKK) o poliéter cetona éter cetona cetona (PEKEKK), resinas a base de polinitrilo tales como poli(acrilonitrilo) (PAN), polimetacrilonitrilo, copolímero de acrilonitrilo-estireno (AS), copolímero de metacrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), resinas a base de polimetacrilato tales como poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o poli(metacrilato de etilo) (PEMA), resinas a base de éster polivinílico tales como poli(acetato de vinilo) (PVAc), resinas a base de poli(cloruro de vinilo) tales como poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno o copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo, resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas a base de policarbonato tales como policarbonato (PC), resinas a base de poliimida tales como poliimida termoplástica (TPI), poliéter imida, poliéster imida, poliamida imida (PAI) o poliéster amida imida, resinas a base de poliuretano termoplástico, elastómeros de poliamida, elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliéter.

Además, puede adherirse un material base distinto de una resina termoplástica, cuyos ejemplos incluyen papel, materiales metálicos, láminas o películas de plástico no orientadas, orientadas uniaxiales u orientadas biaxiales, material textil tejido, material textil no tejido, fibra metálica y madera. Los ejemplos de materiales metálicos incluyen materiales compuestos por un metal tal como aluminio, hierro, cobre, níquel, oro, plata, titanio, molibdeno, magnesio, manganeso, plomo, estaño, cromo, berilio, tungsteno o cobalto, óxidos metálicos de los mismos y aleaciones tales como acero inoxidable u otro acero de aleación, aleación de aluminio, aleaciones de cobre tales como latón o bronce o aleación de níquel que se compone de dos o más tipos de los mismos.

Además, en el tubo multicapa de la presente invención, si una capa electroconductora que comprende una composición de resina termoplástica que contiene una carga electroconductora se dispone como la capa más interior del tubo multicapa, en el caso de usar el tubo de capa como un tubo de transporte de productos químicos y similares, puede evitarse la ignición del producto químico provocada por chispas que se producen debido a la fricción interna del producto químico que circula a través de la tubería o la fricción con la pared del tubo. En ese momento, como resultado de una capa que contiene una resina termoplástica que no tiene conductividad eléctrica dispuesta en el exterior de la capa electroconductora mencionada anteriormente, puede obtenerse tanto resistencia al impacto a baja temperatura como conductividad eléctrica, a la vez que es económicamente ventajoso.

La conductividad eléctrica se refiere a tener propiedades eléctricas tales que, aunque exista la posibilidad de ignición debido a la acumulación de electricidad estática en el caso de un líquido inflamable tal como gasolina que está en contacto continuo con un aislante en forma de resina, no se permite que esta electricidad estática se acumule. Como

resultado, pueden evitarse explosiones atribuibles a la electricidad estática generada durante el transporte de un líquido tal como combustible.

5 La carga electroconductora incluye todas las cargas añadidas con el fin de impartir conductividad eléctrica a una resina, y los ejemplos de las mismas incluyen cargas granulares, de tipo escama y fibrosas.

10 Los ejemplos de cargas granulares incluyen negro de carbono y grafito. Los ejemplos de cargas de tipo escama incluyen escamas de aluminio, escamas de níquel y mica recubierta de níquel. Además, los ejemplos de cargas fibrosas incluyen fibras metálicas tales como fibras de carbono, fibras de cerámica recubiertas con carbono, fibras cortas monocristalinas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de aluminio, fibras de cobre, fibras de bronce o fibras de acero inoxidable. Puede usarse un tipo o dos o más tipos de estas cargas. Entre estas, son preferibles nanotubos de carbono y negro de carbono.

15 Los nanotubos de carbono se denominan fibrillas de carbono huecas, estas fibrillas tienen una región exterior que se compone de una pluralidad de capas esencialmente continuas de átomos de carbono dispuestos regularmente y una región hueca interior, y son fibrillas esencialmente cilíndricas en las que cada capa y la región hueca se disponen esencialmente de manera concéntrica alrededor del eje cilíndrico de la fibrilla. Además, los átomos de carbono dispuestos regularmente de la región exterior mencionada anteriormente son preferiblemente grafiticos y el diámetro de la región hueca mencionada anteriormente es preferiblemente de 2 nm a 20 nm. El diámetro exterior de los nanotubos de carbono es preferiblemente de 3,5 nm a 70 nm y más preferiblemente de 4 nm a 60 nm, desde el punto de vista de impartir una dispersabilidad adecuada en la resina y conductividad eléctrica favorable al producto moldeado de resina resultante. La razón de aspecto (denominada como la razón de la longitud con respecto al diámetro exterior) es preferiblemente de 5 o más, más preferiblemente de 100 o más e incluso más preferiblemente de 500 o más. Como resultado de satisfacer la razón de aspecto mencionada anteriormente, se forma fácilmente una red electroconductora y puede demostrarse una conductividad eléctrica superior a la vez que se añade sólo una pequeña cantidad de nanotubos de carbono.

30 El negro de carbono incluye todo el negro de carbono comúnmente usado para impartir conductividad eléctrica, y los ejemplos preferibles de negro de carbono incluyen, pero no se limitan a, negro de acetileno obtenido por combustión incompleta de gas de acetileno, negro de horno tal como negro de Ketjen producido por combustión de horno incompleta cuando se usa petróleo crudo como materia prima, negro de aceite, negro de naftaleno, negro térmico, negro de lámpara, negro de canal, negro de rollo y negro de disco. Entre estos, son preferibles negro de acetileno y negro de horno.

35 Además, se producen diversos tipos de polvo de negro de carbono a partir de negro de carbono que tienen diferentes propiedades tales como diámetro de partícula, área de superficie, absorción de aceite de DBP o contenido de cenizas. Aunque no hay limitaciones particulares sobre las propiedades del negro de carbono, es preferible que tenga una estructura lineal favorable y una gran densidad cohesiva. La incorporación de una gran cantidad de negro de carbono no es preferible desde el punto de vista de resistencia al impacto, y el diámetro de partícula promedio es preferiblemente de 500 nm o menos, más preferiblemente de 5 nm a 100 nm e incluso más preferiblemente de 10 nm a 70 nm, desde el punto de vista de obtener una conductividad eléctrica superior con una cantidad más pequeña de negro de carbono, mientras que el área de superficie (tal como se determina mediante el método de BET) es preferiblemente de 10 m²/g o más, más preferiblemente de 30 m²/g o más e incluso más preferiblemente de 50 m²/g o más, y la absorción de aceite de DBP (ftalato de dibutilo) es preferiblemente de 50 ml/100 g o más, más preferiblemente de 100 ml/100 g o más e incluso más preferiblemente de 150 ml/100 g o más. Además, el contenido de cenizas es preferiblemente del 0,5% en peso o menos y más preferiblemente del 0,3% en peso o menos. La absorción de aceite de DBP, tal como se denomina en este caso, es el valor medido usando el método definido en la norma ASTM D-2414. Además, el contenido de materia volátil del negro de carbono es preferiblemente de menos del 1,0% en peso.

50 Estas cargas electroconductoras pueden someterse a tratamiento de superficie con un agente de tratamiento de superficie a base de titanato, a base de aluminio o a base de silano. Además, también puede usarse una carga electroconductora granulada con el fin de mejorar la trabajabilidad de amasado en estado fundido.

55 Aunque no puede definirse uniformemente como resultado de variar según el tipo de carga electroconductora usada, el contenido de la carga electroconductora es normalmente de manera preferible de 1 parte en peso a 30 partes en peso basándose en 100 partes de resina termoplástica, desde el punto de vista del equilibrio entre conductividad eléctrica, fluidez, resistencia mecánica, y similares.

60 Además, la resistencia específica de superficie de un producto de extrusión por fusión de la carga electroconductora es preferiblemente de 10⁸ Ω/cuadrado o menos y más preferiblemente de 10⁶ Ω/cuadrado o menos, desde el punto de vista de obtener un rendimiento antiestático adecuado. Sin embargo, la adición de la carga electroconductora mencionada anteriormente conlleva fácilmente a disminuciones en la resistencia y la fluidez. Por consiguiente, el contenido de la carga electroconductora mencionada anteriormente se hace lo más bajo posible siempre que se obtenga el nivel de conductividad eléctrica objetivo.

65

Los ejemplos de métodos usados para producir el tubo multicapa incluyen un método de extrusión en estado fundido usando varias máquinas de extrusión correspondientes al número de capas o número de materiales, seguido de la laminación simultáneamente dentro o fuera de una hilera (método de coextrusión), y un método para producir de manera preliminar un tubo monocapa o tubo multicapa producido según el método mencionado anteriormente, y luego integrar secuencialmente la resina y laminar en el exterior usando un adhesivo según sea necesario (método de recubrimiento). El tubo multicapa de la presente invención se produce preferiblemente según el método de coextrusión en el que se produce un tubo que tiene una estructura multicapa en una sola etapa coextruyendo cada tipo de material en estado fundido y luego sometiéndolos a unión por fusión térmica (adhesión en estado fundido).

Además, en el caso de que el tubo multicapa resultante tenga una forma compleja o se use en forma de un producto moldeado sometiéndolo a una flexión por calor después del moldeo, el producto moldeado objetivo puede obtenerse llevando a cabo un tratamiento térmico durante de 0,01 horas a 10 horas después de formar el tubo multicapa a una temperatura inferior al punto de fusión más bajo de los puntos de fusión de las resinas que componen el tubo con el fin de eliminar la tensión residual del producto moldeado.

El tubo multicapa tiene preferiblemente una región ondulada. Una región ondulada se refiere a una región formada para dar una forma de onda, forma de fuelle, forma de acordeón o forma corrugada. La región ondulada puede proporcionarse en toda la longitud del tubo multicapa o proporcionarse sólo parcialmente en una región intermedia adecuada. La región ondulada puede formarse fácilmente formando en primer lugar un tubo recto y luego sometiendo el tubo a moldeo para formar una forma ondulada prevista. La presencia de esta región ondulada permite que el tubo multicapa absorba los impactos y facilita el montaje. Además, la región ondulada también puede equiparse con un componente necesario, tal como un conector, o puede formarse para dar una forma de L o forma de U mediante un tratamiento de doblado.

Puede disponerse un elemento de protección sólido o de tipo esponja (protector) en toda o una parte de la periferia exterior del tubo multicapa moldeado de esta manera, teniendo en cuenta el daño provocado por salpicaduras, el desgaste con otros componentes y resistencia al fuego, y los ejemplos de materiales que componen el elemento de protección incluyen caucho natural (NR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo (IIR), caucho de cloropreno (CR), caucho de butadieno carboxilado (XBR), caucho de cloropreno carboxilado (XCR), caucho de epiclorhidrina (ECO), caucho de acrilonitrilo y butadieno (NBR), caucho de acrilonitrilo y butadieno hidrogenado (HNBR), caucho de acrilonitrilo y butadieno carboxilado (XNBR), mezclas de NBR y poli(cloruro de vinilo), caucho de acrilonitrilo e isopreno (NIR), caucho de polietileno clorado (CM), caucho de polietileno clorosulfonatado (CSM), caucho de etileno y propileno (EPR), caucho de etileno, propileno y dieno (EPDM), caucho de etileno y acetato de vinilo (EVM), caucho mixto de NBR y EPDM, caucho acrílico (ACM), caucho acrílico de etileno (AEM), caucho de acrilato y butadieno (ABR), caucho de estireno y butadieno (SBR), caucho de estireno y butadieno carboxilado (XSBR), caucho de estireno e isopreno (SIR), caucho de estireno, isopreno y butadieno (SIBR), caucho de uretano, caucho de silicona (MQ, VMQ), caucho fluorado (FKM, FFKM), caucho de fluorosilicona (FVMQ) y elastómeros termoplásticos a base de cloruro de vinilo, a base de olefina, a base de éster, a base de uretano y a base de amida. El elemento de protección puede estar en forma de un cuerpo poroso de tipo esponja producido mediante una técnica conocida. El uso del elemento de protección en forma de un cuerpo poroso permite la formación de un elemento de protección que es liviano y demuestra propiedades de aislamiento térmico superiores. Además, los costes de materiales también pueden reducirse. Alternativamente, la resistencia mecánica del elemento de protección puede mejorarse añadiendo fibra de vidrio y similares. No hay limitaciones particulares sobre la forma del elemento de protección, y normalmente tiene una forma de tipo bloque que tiene una hendidura en la que se inserta un elemento tubular o tubo multicapa. En el caso de un elemento tubular, el tubo multicapa puede insertarse posteriormente en un elemento tubular fabricado de manera preliminar, o el elemento tubular puede recubrirse por extrusión sobre el tubo multicapa seguido de adhesión de los dos componentes para producir el elemento de protección. Con el fin de adherir los dos componentes, recubriendo un adhesivo sobre la superficie interior del elemento de protección o sobre la superficie con hendidura mencionada anteriormente, insertando o ajustando el tubo multicapa en el mismo y adhiriendo los dos componentes, se forma una estructura en la que el tubo multicapa y el elemento de protección se integran en una única unidad. Además, el elemento de protección también puede reforzarse con metal y similares.

Aunque el diámetro exterior del tubo multicapa está diseñado con un grosor de pared que evita aumentos en la cantidad de permeación química teniendo en cuenta la velocidad de flujo de un producto químico (tal como un combustible en la forma de gasolina que contiene alcohol), es capaz de mantener la presión de rotura de un tubo común, y es capaz de mantener la flexibilidad en un grado que facilita el trabajo de montaje del tubo y da como resultado una resistencia a la vibración favorable durante el uso, no existen limitaciones particulares al respecto. El diámetro exterior es preferiblemente de 4 mm a 300 mm, el diámetro interior es preferiblemente de 3 mm a 250 mm y el grosor de la pared es preferiblemente de 0,5 mm a 25 mm.

El tubo multicapa de la presente invención puede usarse en diversos tipos de aplicaciones, incluyendo componentes mecánicos tales como piezas de automóviles, aplicaciones de motores de combustión interna o carcasas de herramientas eléctricas, así como materiales industriales, materiales de construcción, componentes eléctricos y electrónicos, aplicaciones de cuidado de la salud, alimentos, artículos para el hogar y la oficina, componentes de materiales de construcción y piezas de mobiliario.

Además, el tubo multicapa de la presente invención es preferible para su uso como un tubo de transporte de productos químicos líquidos debido a su prevención de la permeación química superior. Los ejemplos de productos químicos líquidos incluyen disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno, disolventes a base de alcohol y fenol tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol o polipropilenglicol, disolventes a base de éter tales como dimetil éter, dipropil éter, metil t-butil éter, etil t-butil éter, dioxano o tetrahidrofurano, disolventes a base de halógeno tales como cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, percloroetileno, monocloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, percloroetano o clorobenceno, disolventes a base de cetona tales como acetona, metil etil cetona, dietil cetona o acetofenona, gasolina, queroseno, gasolina diésel, gasolina que contiene alcohol, gasolina que contiene oxígeno mezclada con etil t-butil éter, gasolina que contiene amina, gasolina amarga, líquido de frenos a base de aceite de ricino, líquido de frenos a base de glicol éter, líquido de frenos a base de éster de borato, líquido de frenos para climas fríos, líquido de frenos a base de silicona, líquido de frenos a base de aceite mineral, aceite de dirección asistida, aceite que contiene sulfuro de hidrógeno, líquido limpiacristales, refrigerante del motor, disoluciones de urea, agentes farmacéuticos, tinta y pintura. El tubo multicapa de la presente invención es preferible para su uso como un tubo usado para transportar los productos químicos líquidos mencionados anteriormente, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen tubos de combustible tales como un tubo de alimentación, tubo de retorno, tubo de evaporación, tubo de llenado de combustible, tubo ORVR, tubo de reserva o tubo de ventilación, tubo de aceite, tubo de drenaje de aceite, tubo de freno, tubo de líquido limpiaparabrisas, tubo de refrigerante del motor (LLC), tubo de tanque de reserva, tubo de transporte de disolución de urea, tubo de refrigeración de agua o refrigerante, tubo de refrigerante del aire acondicionado, tubo calefactor, tubo de calefacción de carreteras, tubo de calefacción del suelo, tubo de suministro de infraestructura, tubo extintor o de equipo de extinción, tubo de equipo de enfriamiento médico, tinta, tubo de pulverización de pintura y otros tubos de productos químicos líquidos. El tubo multicapa de la presente invención se usa particularmente de manera preferible como un tubo de combustible.

Ejemplos

Aunque lo siguiente proporciona una explicación detallada de la presente invención indicando ejemplos y ejemplos comparativos de la misma, la presente invención no se limita a los mismos.

Los métodos de análisis y medición usados en los ejemplos y ejemplos comparativos, así como los materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos, se indican a continuación.

Las propiedades de las resinas a base de poliamida se midieron según los métodos indicados a continuación.

[Viscosidad relativa]

La viscosidad relativa se midió básicamente conforme a la norma JIS K-6920 en condiciones de ácido sulfúrico al 96%, una concentración de poliamida del 1% y una temperatura de 25°C.

[Concentración de grupo amino terminal de poliamidas alifáticas (A1), (A11) y (A12)].

Se colocó una cantidad recomendada de muestra de poliamida en un matraz Erlenmeyer equipado con una llave de paso, y después de la adición de 40 ml de un disolvente de fenol/metanol preparado de manera preliminar (razón en volumen: 9/1), se valoró la disolución con ácido clorhídrico 0,05 N usando azul de timol para el indicador para determinar la concentración de grupo amino terminal.

[Concentración de grupo carboxilo terminal de poliamidas alifáticas (A1), (A11) y A(12)]

Se colocó una cantidad recomendada de muestra de poliamida en un matraz con forma de pera de tres bocas, y después de la adición de 40 ml de alcohol bencílico, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 180°C en presencia de nitrógeno fluyente. Después de la disolución mediante agitación con un motor de agitación unido a la parte superior del matraz, se valoró la disolución con disolución de hidróxido de sodio 0,05 N usando fenolftaleína para el indicador para determinar la concentración de grupo carboxilo terminal.

[Concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido de polímero elastómero (A2) que contiene compuesto insaturado que tiene grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido]

Se colocó una cantidad recomendada de una muestra de polímero elastómero en un matraz con forma de pera de tres bocas seguido de la disolución en 170 ml de tolueno, la adición adicional de 30 ml de etanol y la valoración de la disolución de la muestra preparada con disolución de KOH 0,1 N en etanol usando fenolftaleína para el indicador para determinar la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido.

Las propiedades de los polímeros que contienen flúor se midieron según los métodos indicados a continuación.

[Composición de polímero que contiene flúor]

La composición de polímero que contiene flúor se midió mediante análisis de fusión por RMN, análisis del contenido de flúor y del espectro de absorción infrarroja.

Las propiedades de los tubos multicapa se midieron según los métodos indicados a continuación.

[Resistencia al impacto a baja temperatura]

Se llevó a cabo un ensayo de impacto a -40°C según el método descrito en la norma SAE J-2260 7.5.

[Prevención de la permeación química (gasolina que contiene alcohol)]

Se selló un extremo de un tubo cortado a una longitud de 200 mm seguido del llenado del tubo con gasolina que contiene alcohol obtenida mezclando combustible C (razón en volumen de isooctano/tolueno = 50/50) y etanol a una razón en volumen de 90/10, y sellando el otro extremo del tubo. Posteriormente, se midió el peso total del tubo llenado seguido de la colocación del tubo de ensayo en un horno a 60°C y la medición del cambio en el peso cada día. Se calculó la cantidad permeada de gasolina que contiene alcohol ($\text{g/m}^2 \cdot \text{día}$) dividiendo el cambio en el peso entre el área superficial de la capa interior del tubo.

[Adhesión entre capas]

Se cortó adicionalmente un corte de tubo a una longitud de 200 mm por la mitad en la dirección longitudinal para preparar una probeta de ensayo. Se llevó a cabo un ensayo de descascarillado a 90° a una velocidad de tracción de 50 mm/min usando un probador universal (Tensilon UTM III-200 fabricado por Orientec Co., Ltd.). Se evaluó la adhesión entre capas mediante la lectura de la resistencia al descascarillado a partir del máximo local de una curva S-S.

[Durabilidad de la adhesión entre capas]

Se colocó un corte de tubo a una longitud de 200 mm en un horno a 150°C y se trató durante 30 minutos. Se evaluó la adhesión entre capas del tubo después de la retirada del horno según el método descrito anteriormente. Se juzgó la resistencia al descascarillado después del tratamiento térmico de 20 N/cm o más para indicar una durabilidad de la adhesión entre capas superior.

[Materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos]

Poliámidas alifáticas (A1), (A11) y (A12):

Producción de poliamida 12 ((A1-1) o (A11-1))

Se cargaron 20,0 kg de dodecanolactama, 0,5 kg de agua y 49,3 g de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina en un recipiente de reacción resistente a la presión que tenía un volumen interno de 70 litros y equipado con un agitador, y después de reemplazar el interior del tanque de polimerización con nitrógeno, se calentó el tanque de polimerización hasta 180°C seguido de agitación a esa temperatura, de modo que el sistema de reacción se volvió homogéneo. A continuación, se elevó la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta 270°C y se llevó a cabo la polimerización durante 2 horas mientras se agitaba y se regulaba la presión en el interior del tanque a 3,5 MPa. Posteriormente, se restableció la presión a presión normal a lo largo del curso de aproximadamente 2 horas seguido de la reducción de la presión hasta 53 kPa y llevando a cabo la polimerización durante 5 horas a presión reducida. A continuación, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y después de restablecer la presión a presión normal, se extrajo el producto de reacción de una boquilla en la parte inferior del reactor a presión en forma de una hebra que luego se cortó para obtener gránulos. Se secaron los gránulos a presión reducida para obtener poliamida 12 que tenía una viscosidad relativa de 2,17, una concentración de grupo amino terminal de 38 $\mu\text{eq/g}$ y una concentración de grupo carboxilo terminal de 21 $\mu\text{eq/g}$ (esta poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A1-1) o (A11-1)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ($\mu\text{eq/g}$) de la poliamida 12 ((A1-1) o (A11-1)) satisfacen la relación de $[A1] > [B1] + 10$.

Producción de poliamida 12 ((A1-2) o (A12-1))

Se obtuvo poliamida A12 que tenía una viscosidad relativa de 2,15, una concentración de grupo amino terminal de 93 $\mu\text{eq/g}$ y una concentración de grupo carboxilo terminal de 18 $\mu\text{eq/g}$ usando el mismo método que en la producción de poliamida A12 (A1-1) con la excepción de cambiar los 49,3 g de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina usados en la producción de poliamida 12 (A1-2) por 92,0 g de polietilenimina (Epomin SP-12, Nippon Shokubai Co., Ltd.) (esta poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A1-2) o (A12-1)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ([A12]) ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ([B12]) ($\mu\text{eq/g}$) de la poliamida 12 ((A1-2) o (A12-1)) satisfacen las relaciones de $[A1] > [B1] + 10$ y $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 610 ((A1-3) o (A12-2))

Se cargaron 17,6 kg de una disolución acuosa al 50% en peso de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico y 63,8 g de 1,6-hexanodiamina en un recipiente de reacción resistente a la presión que tenía un volumen interno de 70 litros y equipado con un agitador, y después de reemplazar el interior del tanque de polimerización con nitrógeno, se calentó el tanque de polimerización hasta 220°C seguido de agitación a esa temperatura de modo que el sistema de reacción se volvió homogéneo. A continuación, se elevó la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta 270°C y se llevó a cabo la polimerización durante 2 horas mientras se agitaba y se regulaba la presión en el interior del tanque a 1,7 MPa. Posteriormente, se hizo volver la presión a presión normal a lo largo del curso de aproximadamente 2 horas seguido de la reducción de la presión hasta 53 kPa y llevando a cabo la polimerización durante 4 horas a presión reducida. A continuación, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y después de restablecer la presión a presión normal, se extrajo el producto de reacción de una boquilla en la parte inferior del reactor a presión en forma de una hebra que luego se cortó para obtener gránulos. Se secaron los gránulos a presión reducida para obtener poliamida 610 que tenía una viscosidad relativa de 2,48, una concentración de grupo amino terminal de 73 µeq/g y una concentración de grupo carboxilo terminal de 14 µeq/g (esta poliamida 610 se denominará a continuación en el presente documento (A1-3) o (A12-2)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ([A12]) (µeq/g) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ([B12]) (µeq/g) de la poliamida 610 ((A1-3) o (A12-2)) satisfacen las relaciones de $[A1] > [B1] + 10$ y $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 612 ((A1-4) o (A12-3))

Se obtuvo poliamida 612 que tenía una viscosidad relativa de 2,52, una concentración de grupo amino terminal de 67 µeq/g y una concentración de grupo carboxilo terminal de 15 µeq/g usando el mismo método que en la producción de poliamida 610 (A1-3) con la excepción de cambiar los 17,6 g de una disolución acuosa al 50% en peso de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico usados en la producción de poliamida 610 (A1-3) por 20,0 kg de una disolución acuosa al 50% en peso de una sal equimolar de 1,6-hexanodiamina y ácido dodecanodioico y cambiar la cantidad de 1,6-hexanodiamina añadida desde 63,8 g hasta 70,0 g (esta poliamida 612 se denominará a continuación en el presente documento (A1-4) o (A12-3)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ([A12]) (µeq/g) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ([B12]) (µeq/g) de la poliamida 612 ((A1-4) o (A12-3)) satisfacen las relaciones de $[A1] > [B1] + 10$ y $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 12 (A11-2)

Se obtuvo poliamida 12 que tenía una viscosidad relativa de 2,37, una concentración de grupo amino terminal de 29 µeq/g y una concentración de grupo carboxilo terminal de 11 µeq/g usando el mismo método que en la producción de poliamida 12 (A1-1) con la excepción de cambiar la duración de la polimerización desde 5 horas hasta 7 horas en la producción de poliamida 12 (A1-1) (esta poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A11-2)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ([A12]) (µeq/g) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ([B12]) (µeq/g) de la poliamida 12 (A11-2) satisfacen la relación de $[A1] > [B1] + 10$.

Producción de poliamida 12 (A12-4)

Se obtuvo poliamida 12 que tenía una viscosidad relativa de 1,85, una concentración de grupo amino terminal de 75 µeq/g y una concentración de grupo carboxilo terminal de 29 µeq/g usando el mismo método que en la producción de poliamida 12 (A1-1) con la excepción de cambiar la cantidad de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina desde los 49,3 g usados en la producción de poliamida 12 (A1-1) hasta 90,8 g y cambiar la duración de tras la polimerización desde 5 horas hasta 4 horas (esta poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A12-4)). La concentración de grupo amino terminal [A12] (µeq/g) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B12] (µeq/g) de la poliamida 12 (A12-4) satisfacen la relación de $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 6 (A12-5)

Se colocaron 20,0 kg de caprolactama, 1 kg de agua y 60,0 g de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina en un recipiente de reacción resistente a la presión que tenía un volumen interno de 70 litros y equipado con un agitador seguido de calentamiento hasta 100°C y agitación a esa temperatura, de modo que el sistema de reacción se volvió homogéneo. A continuación, se elevó la temperatura hasta 260°C seguido de agitación durante 1 hora a una presión de 2,5 MPa. Posteriormente, se liberó la presión seguido de llevar a cabo la polimerización durante 2 horas a 260°C a presión normal mientras se dejaba evaporar la humedad del recipiente de reacción, y llevando a cabo adicionalmente una reacción de polimerización durante 4 horas a 260°C a una presión reducida de 53 kPa. Tras la finalización de la reacción, se enfrió el producto de reacción extraído de una boquilla en la parte inferior del reactor a presión en forma de una hebra mediante su introducción en un tanque de agua y luego se cortó para obtener gránulos. Después de la inmersión de los gránulos en agua caliente y la retirada del monómero sin reaccionar mediante extracción, se secaron los gránulos a presión reducida para obtener poliamida 6 que tenía una viscosidad relativa de 2,50, una concentración de grupo amino terminal de 90 µeq/g y una concentración de grupo carboxilo terminal de 42 µeq/g (esta poliamida 6 se denominará a continuación en el presente documento (A12-5)). La concentración de grupo amino terminal [A12]

($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B12] ($\mu\text{eq/g}$) de la poliamida 6 (A12-5) satisfacen la relación de $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 6 (A12-6)

Se obtuvo poliamida 6 que tenía una viscosidad relativa de 2,70, una concentración de grupo amino terminal de $112 \mu\text{eq/g}$ y una concentración de grupo carboxilo terminal de $25 \mu\text{eq/g}$ usando el mismo método que en la producción de poliamida 6 (A12-5) con la excepción de cambiar los 60,0 g de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina usados en la producción de poliamida 6 (A12-5) por 70,2 g de polietilenimina (Epomin SP-12, Nippon Shokubai Co., Ltd.) (esta poliamida 6 se denominará a continuación en el presente documento (A12-6)). La concentración de grupo amino terminal [A12] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B12] ($\mu\text{eq/g}$) de la poliamida 6 (A12-6) satisfacen la relación de $[A12] > [B12] + 40$.

Producción de poliamida 12 ((A1-5) o (A11-3))

Se obtuvo poliamida A12 que tenía una viscosidad relativa de 2,25, una concentración de grupo amino terminal de $20 \mu\text{eq/g}$ y una concentración de grupo carboxilo terminal de $32 \mu\text{eq/g}$ usando el mismo método que en la producción de poliamida A12 (A1-1) con la excepción de cambiar los 49,3 g de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina usados en la producción de poliamida 12 (A1-1) por 66,0 g de ácido esteárico (esta poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A1-5) o (A11-3)). La concentración de grupo amino terminal [A1] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración de grupo carboxilo terminal [B1] ($\mu\text{eq/g}$) de la poliamida 12 (A1-5) no satisfacen la relación de $[A1] > [B1] + 10$.

Copolímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido

Copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) (Tafmer MH5020, Mitsui Chemicals, Inc., concentración de grupo anhídrido de ácido: $100 \mu\text{eq/g}$)

Copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-2) (Tafmer MH5010, Mitsui Chemicals, Inc., concentración de grupo anhídrido de ácido: $50 \mu\text{eq/g}$)

Copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-3) (Tafmer MH7007, Mitsui Chemicals, Inc., concentración de grupo anhídrido de ácido: $25 \mu\text{eq/g}$)

Composición de poliamida alifática (A):

Producción de composición de poliamida 12 (A-1)

Se mezclaron de manera preliminar un reforzador de la resistencia al impacto en forma de copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1), un antioxidante en forma de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol (Irganox 245, BASF Japan, Ltd.) y un estabilizador de procesamiento a base de fósforo en forma de fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) (Irgafos 168, BASF Japan, Ltd.) con poliamida 12 (A1-1), seguido de su suministro a una amasadora en estado fundido de doble husillo (modelo TEX44, Japan Steel Works, Ltd.) mientras se inyectaba un plastificante en forma de butilamida de ácido bencenosulfónico con una bomba de volumen constante en una ubicación intermedia del cilindro de la amasadora en estado fundido de doble husillo, amasado en estado fundido a una temperatura del cilindro de desde 180°C hasta 270°C y extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, seguido de enfriamiento, corte y secado a vacío para obtener gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes de poliamida 12 (A1-1), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-1)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 por g de la composición de poliamida 12 (A-1) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-1) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es $470,3 (\mu\text{eq/g})^2$.

Producción de composición de poliamida 12 (A-2)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-2), poliamida 12 (A12-4), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 57,25:24,75:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por una mezcla de (A11-2) y (A12-4) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-2)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la

poliamida 12 (A11-2) y (A12-4) por g de la composición de poliamida 12 (A-2) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-2) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 529,7 ($\mu\text{eq/g}$)².

5

Producción de composición de poliamida 12 (A-3)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-3), poliamida 12 (A12-4), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 49,5:33,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por una mezcla de (A11-3) y (A12-4) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-3)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-3) y (A12-4) por g de la composición de poliamida 12 (A-3) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-3) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 519,8 ($\mu\text{eq/g}$)².

10

15

20

Producción de composición de poliamida 12 (A-4)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-2), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por (A1-2) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-4)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-2) por g de la composición de poliamida 12 (A-4) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-4) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 1150,9 ($\mu\text{eq/g}$)².

25

30

Producción de composición de poliamida 12 (A-5)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-3), poliamida 12 (A12-1), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 16,5:66,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por una mezcla de (A11-3) y (A12-1) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-5)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-3) y (A12-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-5) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-5) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 970,2 ($\mu\text{eq/g}$)².

35

40

45

Producción de composición de poliamida 12 (A-6)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 6 (A12-5), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 72,5:10,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de la adición de poliamida 6 (A12-5) a la poliamida 12 (A-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) y el uso de una mezcla de (A-1) y (A12-5) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-6)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y (A12-5) por g de la composición de poliamida 12 (A-6) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-6) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 548,3 ($\mu\text{eq/g}$)².

50

55

60

Producción de composición de poliamida 12 (A-7)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 6 (A12-6), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y

65

plastificante a una razón de 72,5:10,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) con la excepción de cambiar la poliamida 6 (A12-5) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) por (A12-6) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-7)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y (A12-6) por g de la composición de poliamida 12 (A-7) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-7) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 581,3 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-8)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 610 (A12-2), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 72,5:10,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A12-5) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) por poliamida 610 (A12-2) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-8)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y la poliamida 610 (A12-2) por g de la composición de poliamida 12 (A-8) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-8) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 522,8 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-9)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 612 (A12-3), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 72,5:10,0:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) con la excepción de cambiar la poliamida 6 (A12-5) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) por poliamida 612 (A12-3) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-9)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y la poliamida 612 (A12-3) por g de la composición de poliamida 12 (A-9) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-9) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 510,8 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida (A-10)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 610 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 610 (A1-3), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por poliamida 610 (A1-3) (esta composición de poliamida 610 se denominará a continuación en el presente documento (A-10)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 610 (A1-3) por g de la composición de poliamida 610 (A-10) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 610 (A-10) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 903,4 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 612 (A-11)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 612 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 612 (A1-4), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por poliamida 612 (A1-4) (esta composición de poliamida 612 se denominará a continuación en el presente documento (A-11)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 612 (A1-4) por g de la composición de poliamida 612 (A-11) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 612 (A-11) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 804,4 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-12)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y

0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-1), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por (A2-2) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-12)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-12) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-12) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 235,1 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-13)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-5), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) y plastificante a una razón de 87,5:10,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar la poliamida 12 (A1-1) usada en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por (A1-5) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-13)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-5) por g de la composición de poliamida 12 (A-13) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-13) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 175,0 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-14)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-5), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-2) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-13) con la excepción de cambiar el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) usado en la producción de la composición de poliamida 12 (A-13) por (A2-2) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-14)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-5) por g de la composición de poliamida 12 (A-14) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-2) por g de la composición de poliamida 12 (A-14) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 123,8 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida (A-15)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-1), copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-3) y plastificante a una razón de 82,5:15,0:2,5 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de cambiar el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) usado en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) por (A2-3) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-15)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-15) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-3) por g de la composición de poliamida 12 (A-15) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 117,6 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-16)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-1) y copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) a una razón de 85,0:15,0 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de no usar un plastificante en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-16)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-16) se define como [X] ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-16) se define como [Y], el producto de $[X] \times [Y]$ es 484,5 ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida (A-17)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y

0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A1-5) y copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) a una razón de 80,0:20,0 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) con la excepción de no usar un plastificante en la producción de la composición de poliamida 12 (A-1) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-17)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A1-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-17) se define como $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-17) se define como $[Y]$, el producto de $[X] \times [Y]$ es $608,0$ ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida 12 (A-18)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 6 (A12-5) y copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) a una razón de 70,0:10,0:20,0 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) con la excepción de no usar un plastificante en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-18)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y (A12-5) por g de la composición de poliamida 12 (A-18) se define como $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-18) se define como $[Y]$, el producto de $[X] \times [Y]$ es $712,0$ ($\mu\text{eq/g}$)².

Producción de composición de poliamida (A-19)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida 12 que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso de poliamida 12 (A11-1), poliamida 6 (A12-5) y copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) a una razón de 75,0:10,0:15,0 (razón en peso) usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) con la excepción de no usar un plastificante en la producción de la composición de poliamida 12 (A-6) (esta composición de poliamida 12 se denominará a continuación en el presente documento (A-19)). Cuando la concentración de grupo amino terminal de la poliamida 12 (A11-1) y (A12-5) por g de la composición de poliamida 12 (A-19) se define como $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido en el copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-1) por g de la composición de poliamida 12 (A-19) se define como $[Y]$, el producto de $[X] \times [Y]$ es $562,5$ ($\mu\text{eq/g}$)².

Poliamida semiaromática (B1):

Producción de poliamida semiaromática (B1-1)

Se colocaron 4,939 kg (29,7 moles) de ácido tereftálico, 2,374 kg (15,0 moles) de 1,9-nonanodiamina, 2,374 kg (15,0 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina, 65,9 g (0,54 moles) de ácido benzoico, 9,8 g (el 0,1% en peso basándose en los materiales de partida) de hipofosfito de sodio monohidratado y 6,0 l de agua destilada en un autoclave seguido del reemplazo del aire en el interior del autoclave por nitrógeno. Después de agitar durante 30 minutos a 100°C, se elevó la temperatura interna hasta 190°C a lo largo del curso de 2 horas. En este momento, la presión en el interior del autoclave aumentó hasta 2,0 MPa. Después de continuar la reacción durante 1 hora en este estado, se elevó la temperatura hasta 230°C y, posteriormente, se mantuvo a una temperatura de 230°C durante 2 horas seguido de la liberación de manera gradual de vapor de agua y dejando reaccionar mientras se mantenía la presión a 2,0 MPa. A continuación, se disminuyó la presión hasta 1,0 MPa a lo largo del curso de 30 minutos seguido de dejar reaccionar adicionalmente durante 1 hora para obtener un prepolímero. Luego se secó este prepolímero durante 12 horas a 100°C a presión reducida, se trituró hasta un tamaño de 2 mm o menos y se sometió a polimerización en fase sólida durante 8 horas a 210°C y 0,013 kPa para obtener una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 265°C y una viscosidad relativa de 2,38 (poliamida 9T:M8T = 50:50% en moles) (esta poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B1-1)).

Producción de poliamida semiaromática (B1-2)

Se obtuvo una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 305°C y una viscosidad relativa de 2,34 (poliamida 9T:M8T = 85:15% en moles) usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) con la excepción de cambiar los 2,374 kg (15,0 moles) de 1,9-nonanodiamina y 2,374 kg (15,0 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina usados en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) por 4,036 kg (25,5 moles) de 1,9-nonanodiamina y 0,712 kg (4,5 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina y cambiar la temperatura de polimerización en fase sólida desde 210°C hasta 240°C (esta poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B1-2)).

Producción de poliamida semiaromática (B1-3)

Se obtuvo una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 275°C y una viscosidad relativa de 2,37 (poliamida 9N:M8N = 50:50% en moles) usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) con la excepción de cambiar los 4,939 kg (29,7 moles) de ácido tereftálico usados en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) por 6,427 kg (29,7 moles) de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (esta poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B1-3)).

Producción de poliamida semiaromática (B1-4)

Se obtuvo una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 265°C y una viscosidad relativa de 2,16 (poliamida 9T:M8T = 50:50% en moles) usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) con la excepción de cambiar la duración de la polimerización en fase sólida desde 8 horas en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) hasta 6 horas (esta poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B1-4)).

Producción de poliamida semiaromática (B1-5)

Se obtuvo una poliamida semiaromática que tenía un punto de fusión de 315°C y una viscosidad relativa de 2,28 (poliamida 6T:6I:66 = 65:25:10% en moles) usando el mismo método que en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) con la excepción de cambiar los 4,939 kg (29,7 moles) de ácido tereftálico, 2,374 kg (15,0 moles) de 1,9-nonanodiamina y 2,374 kg (15,0 moles) de 2-metil-1,8-octanodiamina usados en la producción de poliamida semiaromática (B1-1) por 3,240 kg (19,5 moles) de ácido tereftálico, 1,246 kg (7,5 moles) de ácido isoftálico, 0,438 kg (3,0 moles) de ácido adipico y 3,718 kg (32,0 moles) de 1,6-hexanodiamina, cambiar la temperatura de polimerización a 230°C y cambiar la temperatura de polimerización en fase sólida a 250°C (esta poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B1-5)). La poliamida semiaromática (B1-5) no contiene ninguna unidad de 1,9-nonanodiamina o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina como unidades de diamina.

Composición de poliamida semiaromática (B):

Producción de composición de poliamida semiaromática (B-1)

Se mezclaron de manera preliminar un reforzador de la resistencia al impacto en forma de copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-butenio (A2-1), un antioxidante en forma de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol (Irganox 245, BASF Japan, Ltd.) y un estabilizador de procesamiento a base de fósforo en forma de fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) (Irgafos 168, BASF Japan, Ltd.) con poliamida semiaromática (B1-1), seguido de su suministro a una amasadora en estado fundido de doble husillo (modelo TEX44, Japan Steel Works, Ltd.), amasado en estado fundido a una temperatura del cilindro de desde 220°C hasta 300°C y extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, seguido de su introducción en un tanque de agua, enfriamiento, corte y secado a vacío para obtener gránulos de una composición de poliamida semiaromática que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso del 90% en peso de poliamida semiaromática y el 10% en peso de reforzador de la resistencia al impacto (esta composición de poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B-1)).

Producción de composición de polímero semiaromático (B-2)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso del 90% en peso de poliamida semiaromática y el 10% en peso de reforzador de la resistencia al impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (B1-1) usada en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) por (B1-2) y cambiar la temperatura del cilindro de desde 300°C hasta 340°C (esta composición de poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B-2)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (B-3)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso del 90% en peso de poliamida semiaromática y el 10% en peso de reforzador de la resistencia al impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (B1-1) usada en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) por (B1-3) y cambiar la temperatura del cilindro de desde 300°C hasta 310°C (esta composición de poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B-3)).

Producción de poliamida semiaromática electroconductora (B-4)

Se mezclaron de manera preliminar reforzadores de la resistencia al impacto en forma de copolímero de anhídrido maleico-etileno modificado-1-buteno (A2-2) y copolímero de etileno-1-buteno (Tafmer A-0550, Mitsui Chemicals, Inc.), una carga electroconductora en forma de negro de carbono (Ketjen Black EC600JD, Lion Corp.), un antioxidante en forma de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol (Irganox 245, BASF Japan, Ltd.) y un estabilizador de procesamiento a base de fósforo en forma de fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) (Irgafos 168, BASF Japan, Ltd.) con poliamida semiaromática (B1-4), seguido de su suministro a una amasadora en estado fundido de doble husillo (modelo TEX44, Japan Steel Works, Ltd.), amasado en estado fundido a una temperatura del cilindro de desde 240°C hasta 310°C y extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, seguido de su introducción en un tanque de agua, enfriamiento, corte y secado a vacío para obtener gránulos de una composición de poliamida semiaromática electroconductora que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso del 68% en peso de poliamida semiaromática, el 25% en peso de reforzador de la resistencia al impacto y el 7% en peso de carga electroconductora (esta composición de poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B-4)).

Producción de composición de poliamida semiaromática (B-5)

Se obtuvieron gránulos de una composición de poliamida semiaromática que contenía 0,8 partes en peso de antioxidante y 0,2 partes en peso de estabilizador de procesamiento a base de fósforo basándose en un total de 100 partes en peso del 90% en peso de poliamida semiaromática y el 10% en peso de reforzador de la resistencia al impacto usando el mismo método que en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) con la excepción de cambiar la poliamida semiaromática (B1-1) usada en la producción de la composición de poliamida semiaromática (B-1) por (B1-5) y cambiar la temperatura del cilindro de desde 300°C hasta 350°C (esta composición de poliamida semiaromática se denominará a continuación en el presente documento (B-5)).

Polímero que contiene flúor (C):

Producción de polímero que contiene flúor (C-1)

Se desgasificó un tanque de polimerización que tenía un volumen interno de 100 l y equipado con un agitador y se cargó con 92,1 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 16,3 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 73 g de (perfluoroetil)etileno $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ y 10,1 g de anhídrido itacónico (IAH), seguido de inyección de 9,6 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y 0,7 kg de etileno (E) a presión, elevando la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta 66°C y cargando el tanque con 433 cm³ de un iniciador de la polimerización en forma de disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 1% en peso de peroxipivalato de t-butilo para iniciar la polimerización.

Se cargó de manera continua un gas mixto de monómeros de TFE y E a una razón de 60:40 (razón molar) en el tanque para mantener una presión constante durante la polimerización. Además, se cargaron de manera continua en el tanque una cantidad de (perfluoroetil)etileno equivalente al 2,0% en moles y una cantidad de IAH equivalente al 0,5% en moles basándose en el número total de moles de TFE cargados en el tanque durante la polimerización. Se disminuyó la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta temperatura ambiente en el momento en el que se han cargado en el tanque 8,0 kg del gas mixto de monómeros y 63 g de IAH 5,5 horas después del inicio de la polimerización, seguido de la purga del tanque hasta restablecer la presión a presión normal.

Se colocó el polímero que contiene flúor similar a una suspensión resultante en un tanque de granulación de 200 l cargado con 75,0 kg de agua seguido de granulación mientras se eliminaba por destilación el disolvente elevando la temperatura hasta 105°C mientras se agitaba. Luego se secaron los gránulos resultantes durante 5 horas a 150°C para obtener 8,3 kg de gránulos de un polímero que contiene flúor.

La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón de una unidad polimérica a base de TFE, una unidad polimérica a base de E, una unidad polimérica a base de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ y una unidad polimérica a base de IAH fue de 58,5:39,0:2,0:0,5 (razón molar), y el punto de fusión de la misma fue de 240°C. Se fundieron estos gránulos a 280°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-1)). El polímero que contiene flúor (C-1) tiene un grupo carboxilo para el grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino.

Producción de polímero que contiene flúor (C-2)

Se obtuvieron gránulos de un polímero que contiene flúor electroconductor mediante la mezcla de manera preliminar 100 partes en peso de polímero que contiene flúor (C-1) y 13 partes en peso de negro de carbono (Denka Co., Ltd.), suministro a una amasadora en estado fundido de doble husillo (modelo TEM-48S, Toshiba Machine Co., Ltd.), amasado en estado fundido a una temperatura del cilindro de desde 240°C hasta 300°C y extrusión de la resina fundida en forma de una hebra, seguido de su introducción en un tanque de agua para enfriar la hebra descargada con agua,

corte de la hebra con una granuladora y secado durante 10 horas con un secador a 120°C para eliminar la humedad y obtener gránulos de un polímero que contiene flúor electroconductor (este polímero que contiene flúor electroconductor se denominará a continuación en el presente documento (C-2)).

5 Producción de polímero que contiene flúor (C-3)

Se obtuvieron 7,6 kg de un polímero que contiene flúor usando el mismo método que en la producción de polímero que contiene flúor (C-1) con la excepción de no cargar anhídrido itacónico (IAH) en la producción de polímero que contiene flúor (C-1).

10 La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón de una unidad polimérica a base de TFE, una unidad polimérica a base de E, una unidad polimérica a base de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ y una unidad polimérica a base de IAH fue de 58,8:39,2:2,0 (razón molar), y el punto de fusión de la misma fue de 242°C. Se fundieron estos gránulos a 280°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-3)).

15 Producción de polímero que contiene flúor (C-4)

20 Se obtuvieron gránulos de un polímero que contiene flúor electroconductor usando el mismo método que en la producción del polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en la producción del polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por (C-3) (este polímero que contiene flúor electroconductor se denominará a continuación en el presente documento (C-4)).

25 Producción de polímero que contiene flúor (C-5)

25 Se desgasificó un tanque de polimerización que tenía un volumen interno de 100 l y equipado con un agitador y se cargó con 42,5 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (perfluoro(propil vinil éter): PPVE), 2,13 kg de 1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-3-oxahex-1-eno) y 51,0 kg de hexafluoropropileno (HFP). A continuación, se elevó la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta 50°C seguido de la carga del tanque con 4,25 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y elevando la presión hasta 1,0 MPa/G. Luego se cargó el tanque con 340 cm³ de un iniciador de la polimerización en forma de una disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3% en peso de peróxido de (perfluorobutirilo) para iniciar la polimerización, seguido de la carga del tanque con 340 cm³ de la disolución de iniciador de la polimerización cada diez minutos a partir de entonces.

35 Durante la polimerización, se cargó de manera continua el tanque con TFE para mantener la presión a 1,0 MPa/G. Además, se cargó de manera continua en el tanque de polimerización una cantidad de disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3% en peso de anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico (NAH) equivalente al 0,1% en moles basándose en el número de moles de TFE cargados durante la polimerización.

40 Se disminuyó la temperatura en el interior del tanque de polimerización hasta temperatura ambiente y se purgó el tanque para restablecer la presión a presión normal en el momento en el que se habían cargado 8,5 kg de TFE en el tanque 5 horas después del inicio de la polimerización.

45 Se colocó el polímero que contiene flúor similar a una suspensión resultante en un tanque de granulación de 200 l cargado con 75,0 kg de agua seguido de granulación mientras se eliminaba por destilación el disolvente elevando la temperatura hasta 105°C mientras se agitaba. Luego se secaron los gránulos resultantes durante 5 horas a 150°C para obtener 7,5 kg de gránulos de un polímero que contiene flúor.

50 La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón de una unidad polimérica a base de TFE, una unidad polimérica a base de PPVE, una unidad polimérica a base de HFP y una unidad polimérica a base de NAH fue de 91,2:1,5:7,2:0,1 (% en moles), y el punto de fusión de la misma fue de 262°C. Se fundieron estos gránulos a 300°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-5)).

55 Producción de polímero que contiene flúor (C-6)

60 Se obtuvieron 7,6 kg de un polímero que contiene flúor usando el mismo método que en la producción del polímero que contiene flúor (C-5) con la excepción de no cargar el tanque con la disolución de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano que contenía el 0,3% en peso de anhídrido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico (NAH) usado en la producción del polímero que contiene flúor (C-5).

65 La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón de una unidad polimérica a base de TFE, una unidad polimérica a base de PPVE y una unidad polimérica a base de HFP fue de 91,5:1,5:7,0 (% en moles), y el punto de fusión de la misma fue de 257°C. Se fundieron estos gránulos a 300°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-6)).

Producción de polímero que contiene flúor electroconductor (C-7)

5 Se obtuvo un polímero que contiene flúor electroconductor usando el mismo método que en la producción del polímero que contiene flúor (C-2) con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en la producción del polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por (C-6), cambiar las 13 partes en peso de negro de carbono por 11 partes en peso y cambiar la temperatura del cilindro de desde 300°C hasta 320°C (este polímero que contiene flúor electroconductor se denominará a continuación en el presente documento (C-7)).

10 Producción de polímero que contiene flúor (C-8)

Después de cargar 51,5 kg de agua pura desmineralizada en un tanque de polimerización con camisa equipado con un agitador y capaz de alojar 174 kg de agua, y reemplazando de manera adecuada el espacio en el interior del tanque con gas de nitrógeno puro, se retiró el gas de nitrógeno mediante aspiración a vacío. A continuación, se inyectaron a presión 40,6 kg de octafluorociclobutano, 1,6 kg de clorotrifluoroetileno (CTFE), 4,5 kg de tetrafluoroetileno (TFE) y 2,8 kg de perfluoro(propil vinil éter) (PPVE). Se añadieron 0,090 kg de un agente de transferencia de cadena en forma de alcohol n-propílico seguido del ajuste de la temperatura hasta 35°C y comenzando la agitación. Se añadieron a los mismos 0,44 kg de una disolución de metanol que contenía el 50% en peso de un iniciador de la polimerización en forma de peroxidicarbonato de di-n-propilo para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, después de la polimerización mientras se cargaba adicionalmente un monómero mixto preparado para tener la misma composición que la composición de copolímero deseada para mantener la presión en el interior del tanque a 0,66 MPa, se evacuó el gas residual en el tanque y se retiró el polímero formado, se lavó con agua pura desmineralizada y se secó para obtener 30,5 kg de un polímero que contiene flúor en forma de un polvo granular.

25 La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón molar de una unidad polimérica a base de CTFE, una unidad polimérica a base de TFE y una unidad polimérica a base de PPVE fue de 24,4:73,1:2,5, y el número de grupos carbonato terminales derivado del iniciador de la polimerización del polímero que contiene flúor fue de 170. Además, el punto de fusión fue de 241°C.

30 Se fundieron estos gránulos a 290°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-8)).

Producción de polímero que contiene flúor (C-9)

35 Se obtuvieron 29,8 kg de un polímero que contiene flúor usando el mismo método que en la producción del polímero que contiene flúor (C-8) con la excepción de no cargar la disolución de metanol que contenía el 50% en peso de peroxidicarbonato de di-n-propilo usada en la producción del polímero que contiene flúor (C-8).

40 La composición del polímero que contiene flúor era tal que la razón molar de una unidad polimérica a base de CTFE, una unidad polimérica a base de TFE y una unidad polimérica a base de PPVE fue de 24,4:73,1:2,5 y el punto de fusión fue de 241°C.

45 Se fundieron estos gránulos a 290°C y un tiempo de residencia de 2 minutos usando una prensa extrusora para obtener gránulos del polímero que contiene flúor (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-9)).

Producción de polímero que contiene flúor electroconductor (C-10)

50 Se obtuvieron gránulos de un polímero que contiene flúor electroconductor usando el mismo método que en la producción del polímero que contiene flúor electroconductor (C-7) con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-6) usado en la producción del polímero que contiene flúor electroconductor (C-7) por (C-9) y cambiar la temperatura del cilindro de desde 320°C hasta 300°C (este polímero que contiene flúor se denominará a continuación en el presente documento (C-10)).

55 Ejemplo 1

Usando la composición de poliamida 12 (A-1) y la composición de poliamida semiaromática (B-1) indicadas previamente, se fundió (A-1) a una temperatura de extrusión de 270°C y se fundió (B-1) a una temperatura de extrusión de 300°C usando máquinas de formación de tubos de dos capas Plabor (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.) por separado, y se juntaron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo hueco multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo hueco multicapa con una hilera de dimensionamiento para controlar las dimensiones seguido del estiramiento del cuerpo hueco para obtener un tubo multicapa que tiene un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capa de (a)/(b) de 0,75/0,25 mm cuando se define la capa que se compone de (A-1) (capa más exterior) como la capa (a) y la capa que se compone de (B-1) (capa más interior) como la capa (b). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la

tabla 1.

Ejemplo 2

5 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-2). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3

10 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-3). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

15 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-4). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 5

20 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-5). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6

30 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-6). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7

35 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-7). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8

40 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-8). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 9

45 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-9). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 10

50 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por poliamida 610 (A-10). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 11

60 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por poliamida 612 (A-11). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 12

65 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-12). Los

resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 13

- 5 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 1 por (B-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-2) a 340°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

10 Ejemplo 14

- Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 1 por (B-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-3) a 310°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 15

- 20 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 1 por la composición de poliamida semiaromática electroconductora (B-4) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-4) a 310°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

25 Ejemplo 16

- Usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida semiaromática (B-1) y la composición de poliamida semiaromática electroconductora (B-4) indicadas previamente, se fundió (A-1) a una temperatura de extrusión de 260°C, se fundió (B-1) a una temperatura de extrusión de 300°C y se fundió (B-4) a una temperatura de extrusión de 310°C usando máquinas de formación de tubos de tres capas Plabor (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.) por separado, y se juntaron las resinas fundidas descargadas con un adaptador para formar un cuerpo hueco multicapa. A continuación, se enfrió el cuerpo hueco multicapa con una hilera de dimensionamiento para controlar las dimensiones seguido de estiramiento del cuerpo hueco para obtener un tubo multicapa que tiene un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capa de (a)/(b)/(b') de 0,75/0,15/0,10 mm cuando se define la capa que se compone de (A-1) (capa más exterior) como la capa (a), la capa que se compone de (B-1) (capa intermedia) como la capa (b) y la capa que se compone de (B-4) (capa más interior) como la capa (b'). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 17

- 45 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 usando el mismo método que el ejemplo 16 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 16 por (B-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-3) a 310°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 18

- Se obtuvo un tubo multicapa que tiene un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capa de (a)/(b)/(c) de 0,70/0,15/0,15 mm cuando se define la capa que se compone de (A-1) (capa más exterior) como la capa (a), la capa que se compone de (B-1) (capa intermedia) como la capa (b) y la capa que se compone de (C-1) (capa más interior) como la capa (c) usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida semiaromática (B-1) y el polímero que contiene flúor (C-1) indicados previamente, fundiendo (A-1) a una temperatura de extrusión de 260°C, (B-1) a una temperatura de extrusión de 300°C y (C-1) a una temperatura de extrusión de 280°C usando máquinas de formación de tubos de tres capas Plabor (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.) por separado y juntando la resina fundida descargada con un adaptador, seguido de enfriamiento con una hilera de dimensionamiento para controlar las dimensiones y estiramiento del cuerpo hueco. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 19

- 65 Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el

ejemplo 18 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 18 por (B-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-3) a 310°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo 20

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 18 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 18 por el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-2) a 300°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

15 Ejemplo 21

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 18 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 18 to (C-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-5) to 300°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

20 Ejemplo 22

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 18 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 18 por (C-8) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-8) a 290°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 23

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene un diámetro interior de 6 mm, un diámetro exterior de 8 mm y una configuración de capa de (a)/(b)/(c)/(c') de 0,65/0,15/0,10/0,10 mm cuando se define la capa que se compone de (A-1) (capa más exterior) como la capa (a), se define la capa que se compone de (B-1) (capa intermedia) como la capa (b), se define la capa que se compone de (C-1) como la capa (c) y se define la capa que se compone de (C-2) (capa más interior) como la capa (c') usando la composición de poliamida 12 (A-1), la composición de poliamida semiaromática (B-1), el polímero que contiene flúor (C-1) y el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) indicados previamente, fundiendo (A-1) a una temperatura de extrusión de 260°C, (B-1) a una temperatura de extrusión de 300°C, (C-1) a una temperatura de extrusión de 280°C y (C-2) a una temperatura de extrusión de 300°C usando usando máquinas de formación de tubos de cuatro capas Plabor (Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.) por separado y juntando la resina fundida descargada con un adaptador, seguido de enfriamiento con una hilera de dimensionamiento para controlar las dimensiones y estiramiento del cuerpo hueco. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

45 Ejemplo 24

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 23 por (B-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-3) a 310°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 25

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) usado en el ejemplo 23 por (C-3) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-8) a 280°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

60 Ejemplo 26

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) usado en el ejemplo 23 por (C-4). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 27

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 23 por (C-5), cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por el polímero que contiene flúor (C-6) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-5) a 300°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 28

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 23 por (C-5), cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por (C-7), cambiar la temperatura de extrusión de (C-5) a 300°C y cambiar la temperatura de extrusión de (C-7) a 320°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 29

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 23 por (C-8), cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por el polímero que contiene flúor (C-9), cambiar la temperatura de extrusión de (C-8) a 290°C y cambiar la temperatura de extrusión de (C-9) a 290°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 30

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar el polímero que contiene flúor (C-1) usado en el ejemplo 23 por (C-8), cambiar el polímero que contiene flúor electroconductor (C-2) por (C-10) y cambiar la temperatura de extrusión de (C-8) a 290°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1. Además, cuando se midió la conductividad eléctrica de este tubo multicapa básicamente conforme a la norma SAE J-2260, se determinó que era de $10^6 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, confirmando de ese modo un rendimiento antiestático superior.

Ejemplo 31

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-16). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 32

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-17). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 33

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-18). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 34

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-19). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un tubo multicapa monocapa mostrado en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de no usar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa monocapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un tubo multicapa monocapa mostrado en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de no usar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa monocapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-13). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-14). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 1 por (A-15). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 1 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 1 por (B-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-5) a 350°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 16 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 16 por (A-13). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 8

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 18 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 18 por (A-13). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 9

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 18 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 18 por (B-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-5) a 350°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 10

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida 12 (A-1) usada en el ejemplo 23 por (A-13). Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 11

Se obtuvo un tubo multicapa que tiene la configuración de capa mostrada en la tabla 1 de la misma manera que el ejemplo 23 con la excepción de cambiar la composición de poliamida semiaromática (B-1) usada en el ejemplo 23 por (B-5) y cambiar la temperatura de extrusión de (B-5) a 350°C. Los resultados de la medición de las propiedades de este tubo multicapa se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Composición de poliamida alifática										Capa más exterior		Capa intermedia		Capa interior		Capa más interior		Resistencia al impacto a baja temperatura (-40°C) (n.º de muestras de rotura/n.º de muestras de ensayo)	Permeación de gasolina que contiene alcohol [g/m²·dia]	Resistencia al descascarillado [N/cm]	
	Poliamida alifática (A1) o (A11)	% en peso	Poliamida alifática (A12)	% en peso	Poliamida alifática (A2)	% en peso	Concentración de grupo amino terminal [X] [μeq/g]	Concentración de grupo de carboxilo y anhídrido de ácido [Y] [μeq/g]	[X] × [Y] [(μeq/g)²]	Tipo	Grosor [mm]	Tipo	Grosor [mm]	Tipo	Grosor [mm]	Tipo	Grosor [mm]	Inicial			Después de tratamiento térmico	
Ejemplo 1	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	40	25	
Ejemplo 2	A11-2	57,8	A12-4	24,8	A2-1	15,0	35,3	15,0	529,7	A1-2	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	41	27	
Ejemplo 3	A11-3	49,5	A12-4	33,0	A2-1	15,0	34,7	15,0	519,8	A1-3	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	38	22	
Ejemplo 4	A1-2	82,5	-	-	A2-1	15,0	76,7	15,0	1150,9	A1-4	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	49	30	
Ejemplo 5	A11-3	16,5	A12-1	66,0	A2-1	15,0	64,7	15,0	970,2	A1-5	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	48	28	
Ejemplo 6	A11-1	72,5	A12-5	10,0	A2-1	15,0	36,6	15,0	548,3	A1-6	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	50	37	
Ejemplo 7	A11-1	72,5	A12-6	10,0	A2-1	15,0	38,8	15,0	581,3	A1-7	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	53	39	
Ejemplo 8	A11-1	72,5	A12-2	10,0	A2-1	15,0	34,9	15,0	522,8	A1-8	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	49	37	
Ejemplo 9	A11-1	72,5	A12-3	10,0	A2-1	15,0	34,1	15,0	510,8	A1-9	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	48	36	
Ejemplo 10	A1-3	82,5	-	-	A2-1	15,0	60,2	15,0	903,4	A1-10	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	8,5	49	33	
Ejemplo 11	A1-4	82,5	-	-	A2-1	15,0	53,6	15,0	804,4	A1-11	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	8,5	47	30	
Ejemplo 12	A1-1	82,5	-	-	A2-2	15,0	31,4	7,5	235,1	A1-12	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	36	23	
Ejemplo 13	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	-	B-2	0,25	0/10	4,0	37	24	
Ejemplo 14	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	-	B-3	0,25	0/10	2,0	38	24	
Ejemplo 15	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	-	B-4	0,25	0/10	9,5	39	24	
Ejemplo 16	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	B-1	0,15	0/10	9,5	40	25		
Ejemplo 17	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	B-3	0,15	0/10	3,0	37	23		
Ejemplo 18	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-1	0,15	0/10	7,5	40	24		
Ejemplo 19	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-3	0,15	0/10	3,0	37	23		
Ejemplo 20	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-1	0,15	0/10	7,5	41	25		
Ejemplo 21	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-1	0,15	0/10	3,0	39	24		
Ejemplo 22	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-1	0,15	0/10	2,0	39	24		
Ejemplo 23	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-1	0,10	C-2	0,10	6,5	38	25		
Ejemplo 24	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-3	0,15	C-1	0,10	C-2	0,10	1,5	36	23		
Ejemplo 25	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-1	0,10	C-3	0,10	6,5	37	24		
Ejemplo 26	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-1	0,10	C-4	0,10	6,5	38	23		
Ejemplo 27	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-5	0,10	C-6	0,10	2,0	38	25		
Ejemplo 28	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-5	0,10	C-7	0,10	2,0	37	24		
Ejemplo 29	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-8	0,10	C-9	0,10	1,5	39	26		
Ejemplo 30	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-1	0,15	C-8	0,10	C-10	0,10	1,5	37	25		
Ejemplo 31	A1-1	85,0	-	-	A2-1	15,0	32,3	15,0	484,5	A1-16	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	38	27	
Ejemplo 32	A1-1	80,0	-	-	A2-1	20,0	30,4	20,0	608,0	A1-17	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	36	28	
Ejemplo 33	A11-1	70,0	A12-5	10,0	A2-1	20,0	35,6	20,0	712,0	A1-18	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	46	36	
Ejemplo 34	A11-1	75,0	A12-5	10,0	A2-1	15,0	37,5	15,0	562,5	A1-19	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	9,5	59	41	
Ejemplo comparativo 1	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	1,00	-	-	-	-	-	-	0/10	180	-	-	
Ejemplo comparativo 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B-1	1,00	8/10	2,5	-	-	
Ejemplo comparativo 3	A1-5	87,5	-	-	A2-1	10,0	17,5	10,0	175,0	A1-13	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	7,5	32	16	
Ejemplo comparativo 4	A1-5	82,5	-	-	A2-2	15,0	16,5	7,5	123,8	A1-14	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	7,5	29	11	
Ejemplo comparativo 5	A1-1	82,5	-	-	A2-3	15,0	31,4	3,8	117,6	A1-15	0,75	-	-	-	-	B-1	0,25	0/10	7,5	28	9	
Ejemplo comparativo 6	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,75	-	-	-	-	B-5	0,25	0/10	7,5	5	0	
Ejemplo comparativo 7	A1-5	87,5	-	-	A2-1	10,0	17,5	10,0	175,0	A1-13	0,75	-	-	B-1	0,15	B-4	0,10	0/10	10	31	15	
Ejemplo comparativo 8	A1-5	87,5	-	-	A2-1	10,0	17,5	10,0	175,0	A1-13	0,70	-	-	B-1	0,15	C-1	0,15	0/10	7,5	33	17	
Ejemplo comparativo 9	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,70	-	-	-	B-5	C-1	0,15	0/10	6,5	6	0	
Ejemplo comparativo 10	A1-5	87,5	-	-	A2-1	10,0	17,5	10,0	175,0	A1-13	0,65	B-1	0,15	C-1	0,10	C-2	0,10	0/10	6,5	32	15	
Ejemplo comparativo 11	A1-1	82,5	-	-	A2-1	15,0	31,4	15,0	470,3	A1-1	0,65	B-5	0,15	C-1	0,10	C-2	0,10	0/10	5,5	5	0	

5 Tal como resulta evidente a partir de la tabla 1, el tubo monocapa del ejemplo comparativo 1 que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida semiaromática definida en la presente invención demostró una prevención de la permeación química inferior, y el tubo monocapa del ejemplo comparativo 2 que no tiene una capa que comprende la composición de poliamida alifática definida en la presente invención demostró una resistencia al impacto a baja temperatura inferior. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 3 a 5, 7, 8 y 10, que tienen una capa que comprende una composición de poliamida alifática para la que el producto de la concentración de grupo amino terminal de la poliamida alifática y la concentración total de grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero se encuentra fuera del intervalo definido en la presente invención, demostraron una durabilidad de la adhesión entre capas inferior. Los tubos multicapa de los ejemplos comparativos 6, 9 y 11, que tienen una capa que comprende una composición de poliamida semiaromática distinta de la definida en la presente invención, demostraron una adhesión entre capas inferior.

10 Por otro lado, los tubos multicapa de los ejemplos 1 a 34 definidos en la presente invención demostraron claramente propiedades favorables con respecto a resistencia al impacto a baja temperatura, prevención de la permeación química, adhesión entre capas y durabilidad de la adhesión entre capas.

REIVINDICACIONES

1. Tubo multicapa que comprende al menos dos capas que tiene una capa (a) que contiene una composición de poliamida alifática (A) y una capa (b) que contiene una composición de poliamida semiaromática (B); en el que,

la composición de poliamida alifática (A) contiene del 70% en peso al 95% en peso de una poliamida alifática (A1) y del 5% en peso al 30% en peso de un polímero elastómero (A2) que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido,

la composición de poliamida alifática (A) es tal que $[X] \times [Y]$ es de 200 ($\mu\text{eq/g}^2$) a 1.300 ($\mu\text{eq/g}$)² cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración total del grupo carboxilo y grupo anhídrido de ácido del polímero elastómero (A2) por g de la composición de poliamida alifática (A) se define como $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$),

la composición de poliamida semiaromática (B) contiene una poliamida semiaromática (B1), y la poliamida semiaromática (B1) comprende una unidad de diamina que contiene el 60% en moles o más de una unidad de 1,9-nonanodiamina y/o unidad de 2-metil-1,8-octanodiamina basándose en todas las unidades de diamina, y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 60% en moles o más de una unidad de ácido tereftálico y/o unidad de ácido naftalenodicarboxílico basándose en todas las unidades de ácido dicarboxílico, y

la capa (a) y la capa (b) están puestas en contacto entre sí.

2. Tubo multicapa según la reivindicación 1, en el que la poliamida alifática (A1) es tal que $[A1] > [B1] + 10$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A1) por g de la poliamida alifática (A1) se define como $[A1]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal por g de la poliamida alifática (A1) se define como $[B1]$ ($\mu\text{eq/g}$).

3. Tubo multicapa según la reivindicación 1 ó 2, en el que la poliamida alifática (A1) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.

4. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

la poliamida alifática (A1) es una mezcla de poliamida alifática que se compone de al menos dos tipos de poliamidas alifáticas que tienen diferentes concentraciones de grupo terminal,

la mezcla de poliamida alifática es tal que $[A1] > [B1] + 10$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la mezcla de poliamida alifática por g de la mezcla de poliamida alifática se define como $[A1]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal por g de la mezcla de poliamida alifática se define como $[B1]$ ($\mu\text{eq/g}$),

una poliamida alifática (A11), que es un componente de la mezcla de poliamida alifática, es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polinonametilendecamida (poliamida 910), polinonametilendodecamida (poliamida 912), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman, y

una poliamida alifática (A12), que es el componente restante de la mezcla de poliamida alifática, es tal que $[A12] > [B12] + 40$ cuando la concentración del grupo amino terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como $[A12]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la concentración del grupo carboxilo terminal de la poliamida alifática (A12) por g de la poliamida alifática (A12) se define como $[B12]$ ($\mu\text{eq/g}$), y la poliamida alifática (A12) es al menos un tipo de homopolímero seleccionado del grupo que consiste en policaproamida (poliamida 6), poliundecanamida (poliamida 11), polidodecanamida (poliamida 12), polihexametilenadipamida (poliamida 66), polihexametilendecamida (poliamida 610), polihexametilendodecamida (poliamida 612), polidecametilendecamida (poliamida 1010), polidecametilendodecamida (poliamida 1012) y polidodecametilendodecamida (poliamida 1212), y/o copolímeros que usan una pluralidad de tipos de materiales de partida que los forman.

5. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de poliamida semiaromática (B) contiene un polímero elastómero que contiene un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o grupo anhídrido de ácido.
- 5 6. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de poliamida semiaromática (B) es una composición de poliamida semiaromática electroconductora (B) a la que se le ha conferido conductividad eléctrica.
- 10 7. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tubo multicapa tiene una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C) en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular.
- 15 8. Tubo multicapa según la reivindicación 7, en el que el polímero que contiene flúor (C) es un polímero que contiene flúor electroconductor (C) al que se le ha conferido conductividad eléctrica.
- 20 9. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa (a) que contiene la composición de poliamida alifática (A) se dispone como la capa más exterior, y la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone en el interior de la capa (a).
- 25 10. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la capa (b) que contiene la composición de poliamida semiaromática (B) se dispone como la capa más interior.
11. Tubo multicapa según la reivindicación 9, que tiene además una capa (c) que contiene un polímero que contiene flúor (C) en el que se introduce un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo amino en la cadena molecular, y la capa (c) se dispone en el interior de la capa (b).
- 30 12. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que una capa electroconductora que comprende una composición de resina termoplástica que contiene una carga electroconductora se dispone como la capa más interior del tubo multicapa.
13. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que se produce mediante moldeo por coextrusión.
14. Tubo multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que se usa como tubo de combustible.