

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 259 635**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C09J 177/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2001 E 01113738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **14.03.2018 EP 1162061**

54 Título: **Compuestos multicapa termoplásticos**

30 Prioridad:

09.06.2000 DE 10028558

07.03.2001 DE 10110964

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

16.05.2018

73 Titular/es:

EMS-CHEMIE AG (100.0%)

VIA INNOVATIVA 1

7013 DOMAT-EMS, CH

72 Inventor/es:

FLEPP, ALBERT, DIPL.-ING. HTL y

HOFFMANN, MICHAEL, DIPL.

KUNSTSTOFFTECHNIKER

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 259 635 T5

DESCRIPCIÓN

Compuestos multicapa termoplásticos.

5 La presente invención se refiere a compuestos multicapa termoplásticos, en particular en forma de tubo multicapa, conducto multicapa, que puede ser en particular una conducción de combustible, o recipiente multicapa, los cuales contienen, por lo menos, una capa constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico y unas capas constituidas por compuestos de moldeo basados en poliamida, así como a un procedimiento para la fabricación de los mismos.

10 La invención se refiere en particular a conducciones de tubo o de conducto para medios gaseosos o líquidos, constituidas por varias capas de polímero y que presentan una acción de barrera mejorada, en particular frente a combustibles. Dichos combustibles pueden presentar también componentes alcohólicos. Por ello, la conducción de vehículo automóvil multicapa según la invención se refiere también a la conducción de medios alcohólicos. Estas conducciones deben ser resistentes a alcoholes, lo que significa que el tubo de plástico no debe sufrir un alargamiento perjudicial al conducir un combustible que contenga alcohol. Una conducción de este tipo debe ser apta para conducir gasolina súper con un contenido en alcohol del 5%, y opcionalmente mayor, prácticamente sin sufrir ningún alargamiento. El concepto alcohol se refiere en particular, en su uso habitual, al alcohol metílico y al alcohol etílico, y a mezclas de los mismos con agua, aunque también a alcoholes superiores. En este contexto, el concepto medio alcohólico designa no sólo combustible con contenido en alcohol, sino también, por ejemplo, líquidos para una instalación limpiaparabrisas o medios compresores de un sistema de freno.

25 Las conducciones de vehículo automóvil multicapa conocidas han contemplado, ya desde los años 90, unas necesidades de seguridad mayores y unas prescripciones medioambientales más exigentes que los conductos monocapa poliamídicos utilizados hasta el momento. Este hecho ya quedó reflejado en las normas DIN 73378 y DIN 74342 alemanas.

30 Con la presencia de alcohol en el medio conducido se desencadenan efectos perjudiciales. La poliamida que contacta directamente con el alcohol se hincha, produciéndose aumentos de masa de entre el 5 y el 10%. La poliamida, además, sufre extracción por parte del alcohol, es decir que monómeros, oligómeros, plastificantes, estabilizadores, etc. se disuelven y pasan al medio alcohol. Debido a ello, las propiedades del conducto se modifican. Además, a temperaturas muy bajas, los monómeros y oligómeros disueltos pueden precipitar y provocar obstrucciones en el sistema de gasolina (por ejemplo, en filtros y boquillas). Este fenómeno se produce en particular en el caso de la poliamida 11 y la poliamida 12.

35 Las conducciones de vehículo automóvil multicapa conocidas habían probado su eficacia siempre y cuando el medio que conducían no contuviera alcohol.

40 Por ello, se podría pensar en utilizar, en lugar del material poliamida, otros plásticos en las conducciones de vehículo automóvil, y concretamente plásticos resistentes al alcohol. Sin embargo, estos materiales no satisfacen los requisitos especiales impuestos a los sistemas de conducción de medios en la construcción de automóviles, que van desde valores muy bajos de permeabilidad de los medios, pasando por una resistencia mecánica muy exigente con una resistencia a golpes de frío de entre -40°C a 100°C , y hasta una elevada estabilidad química frente a la acción de la sal de deshielo.

45 La norma DIN 73378 alemana, anteriormente mencionada, es la norma más importante en Europa para conductos de poliamidas para vehículos automóviles. La norma especifica dimensiones, presión de estallido en función de la temperatura hasta 130°C , resistencia al impacto a 23°C y a -40°C , estabilización, contenido en plastificante, flexibilidad (módulo de fatiga por tracción) y características de las poliamidas con denominaciones abreviadas fijadas para tipos de poliamida cortadas a medida. Debe destacarse que ya en esta norma DIN 73378, muy antigua, sólo se permiten materiales de poliamida 12 y poliamida 11 modificados para conductos colocados debajo de la carrocería.

50 También en los EE.UU. (SAE J 844d y J 1394), Gran Bretaña (BS 5409) y Japón (JASO M 301) se permiten únicamente tipos de poliamida 12 y poliamida 11 modificados, por ejemplo para conducciones de freno y tubos helicoidales.

55 Los requisitos estándar para las conducciones de combustible actuales (SAE J 2260) son, como se ha dicho anteriormente, muy diversos. Además de las características mecánicas y químicas típicas para poliamidas, las conducciones de combustible actuales deben presentar propiedades de barrera muy elevadas frente a compuestos orgánicos volátiles por motivos medioambientales y de salud. Según el estado actual de la técnica, una conducción plástica de combustible para turismos se compone de varias capas de material. En ellas se combinan las propiedades precisas de diversos polímeros. Esto tiene lugar gracias a la coextrusión. Resulta necesario que las capas individuales que se encuentran en contacto directo entre sí sean compatibles para, de este modo, alcanzar una buena adherencia durante toda la vida útil del componente. Por ello, entre polímeros no compatibles resulta necesaria la utilización de un agente adherente.

Las poliamidas, en particular la poliamida 11 (PA 11) o la poliamida 12 (PA 12), se utilizan preferentemente para estas aplicaciones como material para las capas externas del conducto por sus buenas propiedades mecánicas y químicas. Aunque las poliamidas, por sí solas, presentan buenas propiedades mecánicas, en particular una buena tenacidad, su efecto de barrera no resulta suficiente frente a combustibles alcohólicos. En particular, las sustancias polares pueden migrar fácilmente a través de las poliamidas. Esto resulta extremadamente desventajoso, por ejemplo, en las conducciones de combustible por las que circula un combustible con contenido en alcohol, y resulta indeseado teniendo en cuenta las consideraciones medioambientales y de seguridad surgidas en los últimos años.

Por ello, se han llevado a cabo desarrollos para fabricar conductos multicapa con capas de barrera mejoradas. Actualmente, como barreras se utilizan habitualmente capas de barrera con fluoropolímeros como el PVDF y el ETFE. Estos materiales, sin embargo, resultan caros. Incluso utilizando capas muy finas de este material, los costes en materiales para el conducto en su conjunto resultan entre un 40 y un 60% superiores a los de un conducto monocapa de PA 11 o PA 12. Además, al utilizar fluoropolímeros, se deben tomar precauciones de seguridad adicionales de cara a las personas y al medio ambiente, tanto al trabajar con ellos como en el momento de eliminar el producto tras su uso.

Los copolímeros de etileno/alcohol vinílico, también denominados abreviadamente EVAL, y designados también EVOH en ámbitos anglófonos, son conocidos como material de barrera frente a disolventes polares y apolares, y se prevén como capas de barrera para conducciones de vehículo automóvil multicapa (ver DE 35 10 395 A1, DE 38 27 092 C1 y EP 0 428 834 A2). En la práctica, sin embargo, prácticamente no se utilizan conductos de combustible multicapa con copolímeros de etileno/alcohol vinílico como capas de barrera, ya que la disponibilidad de los EVOH, aún hace poco años, era muy restringida. Para que los EVOH mantengan sus excepcionales propiedades de barrera, se deben proteger de la humedad. Por ello, se utilizan preferentemente como capa intermedia, y no en contacto directo con el fluido. Además, se conoce el hecho de que los EVOH en forma pura sólo pueden utilizarse en pequeños espesores de capa. Los copolímeros de etileno/alcohol vinílico con las propiedades de barrera exigidas son conocidos como polímeros extraordinariamente quebradizos con un alargamiento a la rotura muy reducido.

Según el manual Kunststoff-Taschenbuch, Saechtling, 26ª edición, los tipos de barrera EVAL típicos presentan un contenido en VAL entre 53 y 68% en peso. Por consiguiente, estos materiales presentan una capacidad de absorción de humedad considerable. Se describe el hecho de que estos tipos de EVAL pierden su efecto de barrera con un contenido en agua entre el 3 y el 8%. Por ello, Saechtling recomienda utilizar los EVAL como láminas multicapa entre PE, PP y PA o PET.

Por todo ello, resultaría deseable encontrar polímeros adecuados que proporcionaran una adherencia buena y permanente a la vez frente a los EVOH y frente a poliamidas como la PA 11 y la PA 12 de un compuesto multicapa. La capa intermedia de EVOH desempeña, como se ha descrito en el documento EP 0 428 833 B1, además de su función principal como capa de barrera frente al medio (por ejemplo, combustible), una segunda función que consiste en que ni de dicha capa ni de las capas dispuestas hacia fuera se disuelvan monómeros, oligómeros ni otras sustancias en el medio de transporte (de ahí la designación adicional "capa inhibidora de disolución").

El documento EP 0 428 833 B1 (Technoflow), que corresponde al DE 40 01 125 C1, describe conducciones de vehículo automóvil de cinco capas para medios con contenido en alcohol, compuestas por una capa externa constituida por los polímeros PA 11 o PA 12, una capa intermedia constituida por PA 6, una capa intermedia inhibidora de disolución constituida por EVAL, y una capa interna constituida por PA 6. La PA 6 y el EVAL se adhieren directamente por contacto entre sí, sin agente adherente. La conducción descrita contiene como quinta capa, entre la PA 6 y la PA 12, un agente adherente basado en polietileno o polipropileno con cadenas laterales activas. Según el documento EP 0 428 833 B1, los tipos de EVAL preferidos presentan una proporción de etileno entre 30 y 45%. Por ello, según el documento EP 0 428 833 B1, se requieren dos capas promotoras de la adherencia, compuestas por poliamida 6 y poliolefina, para unir el EVAL a la poliamida 12.

El documento EP 0 428 834 A2 (Technoflow), que corresponde al documento DE 40 01 126 C1, describe conducciones de combustible de tres capas con un copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVAL) como capa interna y PA 11 o PA 12 como capa externa. Como agentes adherentes entre el EVAL y la poliamida 11 o 12 se proponen el polietileno o el polipropileno con cadenas laterales activas.

El documento DE-OS 35 10 395 (Technoflow) describe unas conducciones de combustible de tres capas con un copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVAL) como barrera frente al alcohol. El documento DE-OS 35 10 395 ya contempla la necesidad de proteger el EVAL frente a la absorción de humedad. Con este objetivo, se propone como solución la poliamida, y en especial la PA 11 y la PA 12, como capa de barrera de agua. Entre el EVAL y la PA 11 o la PA 12, según el documento DE-OS 35 10 395, no se prevé ningún agente adherente. Con ello, sin embargo, en la práctica no se alcanza una adherencia suficiente entre las capas. En consecuencia, las capas del conducto se deslaminan y, con ello, el conducto pierde sus propiedades mecánicas.

La firma Kuraray Co., Ltd. describe en el folleto de producto "KURARAY EVAL RESIN", octubre de 1992, que

supuestamente es posible alcanzar una buena adherencia entre el EVAL y el "nylon" sin agente adherente, siendo en cambio necesario un agente adherente para las poliolefinas. Ni Technoflow en el documento DE-OS 35 10 395 ni Kuraray abordan los problemas especiales de adherencia entre el EVOH y la PA 12.

5 En el documento JP 07-308996 se describen compuestos multicapa con capas de barrera de EVOH, aunque con la indicación de que éstos presentan la desventaja de que el efecto de barrera del EVOH disminuye debido a
10 fisuras por tensión. Esta desventaja, según el documento JP 07-308996, se puede superar mezclando cierta cantidad de copoliámida 6/12 con el EVOH. Con menos de un 10% en peso de copoliámida 6/12 en la mezcla, la resistencia a la fisura por tensión resulta insuficiente, mientras que con una proporción mayor del 50% en peso
15 de copoliámida 6/12 las propiedades de barrera empeoran. Según el documento JP 07-308996, se describen también compuestos multicapa con de dos a siete capas. Sobre las otras capas termoplásticas, se describe el hecho de que éstas pueden estar compuestas, entre otros, por poliamida o poliéster, aunque también por mezclas de poliamida 6 con poliolefinas. Además, en el documento JP 07-308996 se expone que, en la copoliámida 6/12, resulta preferida una relación de copolimerización entre caprolactama y lauro lactama entre 85:15 y 55:45.

En el documento EP 0 731 308 B1 (ELF ATOCHEM) se describen conducciones de vehículo automóvil multicapa con una capa interna constituida por una poliamida modificada, en la cual se dispersa una poliolefina como modificador de tenacidad. La matriz poliamídica de poliamida 6 constituye el componente principal (65 partes).
20 En la matriz se dispersa un copolímero de etileno/buteno y un copolímero de etileno/acrilato de etilo/anhídrido maleico. La capa externa de la conducción está compuesta por poliamida 12; entre la capa interna y externa y una capa adicional promotora de la adherencia se dispone una capa de EVOH.

El documento EP 0 617 219 A2 (Technoflow) describe conducciones de vehículo automóvil multicapa fabricadas por coextrusión, las cuales contienen EVOH, poliamida y/o PBT como plásticos de capa de barrera. Según el documento EP 0 617 219, sin embargo, se debe trabajar con, por lo menos, dos capas de barrera/películas laminadas delgadas, iguales o distintas en sus materiales, y dichas películas de capa de barrera se unen mediante películas promotoras de la adherencia. Gracias a esta estructura multicapa del laminado, resulta posible que, incluso para plásticos de barrera frágiles, se puedan dar deformaciones por flexión considerables de
25 un conducto de este tipo, en particular si las películas promotoras de la adherencia se disponen de modo que compensen los esfuerzos cortantes.

La patente US nº 5.469.892 (ITT) describe unas conducciones de combustible con, por lo menos, tres capas y una zona ondulada, es decir con paredes onduladas. Las conducciones de combustible pueden presentar hasta
35 un máximo de cinco capas. Como material preferido para la capa externa, se menciona la poliamida 12; la poliamida 6 se nombra como material preferido para la capa interna, a la cual, además, se le puede conferir conductividad eléctrica. El conducto multicapa según el documento US 5.469.892 también puede contener capas intermedias no constituidas por poliamida y que presentan propiedades de barrera frente a los hidrocarburos del combustible. Como capa de barrera se menciona una capa de PBT y/o una capa de EVOH.

La patente US nº 5.460.771 (ITT), que corresponde a los documentos EP 0 743 894 B1 y DE 695 14 645 T2, describe un procedimiento de fabricación de conductos ondulados de tres o más capas para el transporte de combustible. Como materiales para la capa interna se mencionan, además de los fluoropolímeros, diversas poliamidas (PA 6, PA 11, PA 12), mientras que la capa externa puede estar compuesta por poliamida 12 o poliamida 11. Como alternativa a las capas de barrera de fluoropolímeros, se pueden disponer entre ellas capas de barrera compuestas por EVOH. Sin embargo, no se hace ninguna propuesta referente al problema de la adherencia insuficiente entre el EVOH y la PA 12 o PA 11.

El documento EP 428 833 A2 describe una conducción de combustible plástica con cinco capas fabricada por coextrusión, la cual comprende una capa externa de poliamida 11 o 12, una capa intermedia de poliamida 6, una capa inhibidora de disolución constituida por un copolímero de EVOH y una capa interna de poliamida 6, en la que, entre la capa externa y la capa intermedia, se encuentra una capa promotora de la adherencia constituida por polietileno o polipropileno. La capa promotora de la adherencia contiene cadenas laterales activas de anhídrido maleico.
55

El documento EP 445 706 A2 describe unas conducciones de combustible fabricadas por coextrusión que contienen una capa interna y una capa externa constituida por una poliamida (poliamida 6 o 12) de tenacidad modificada, y una capa de barrera constituida por homopoliamida, copoliámida o mezclas de las mismas sin modificador de tenacidad.
60

La patente US nº 4 407 873 describe un material de embalaje compuesto por una capa interna de polietileno de baja densidad, una segunda capa de polietileno de baja densidad, opcionalmente mezclada con polietileno de densidad media, una tercera capa de un anhídrido modificado con polietileno de densidad media, una cuarta capa de nylon, una quinta capa de EVOH y una sexta capa de nylon. Opcionalmente, entre la segunda y la tercera capa se encuentra una capa de mezcla de polietileno de baja densidad y polietileno de densidad media.
65

La patente US nº 5 706 865 describe una conducción con un núcleo interno de varias capas que contiene una

capa externa de poliamida y EVOH, con un refuerzo externo que comprende una estructura de refuerzo fibrosa, una capa externa de cubrimiento y agentes adherentes, uniendo dichos agentes adherentes el núcleo con el refuerzo externo y seleccionándose entre poliuretano, adhesivos termoplásticos poliamídicos o poliéster.

5 El documento EP 0 246 102 A2 describe un laminado termoplástico adecuado como recipiente para alimentos que comprende un primer substrato, que contiene una capa de copolímero EVOH y una capa de poliamida, y un segundo substrato que contiene un copolímero de cloruro de vinilideno. Además, puede existir un tercer substrato entre los dos anteriores que comprenda una capa de poliamida.

10 El documento EP 1 036 968 A1 (Atofina), describe conducciones poliméricas multicapa basadas en poliamidas y, en una forma de realización preferida, presenta una serie de capas (de dentro hacia fuera) con una primera capa constituida por una mezcla de poliamida y una poliolefina, o también por una capa de poliamida, una capa de EVOH como capa de barrera, una capa constituida por una copoliamida como agente adherente y una capa de una poliamida que, en particular, puede ser poliamida 11 o poliamida 12. Los agentes adherentes descritos en el documento EP 1 036 968 A1 son la copoliamida 6/12 con una proporción de poliamida 6 entre 20 y 80% en peso, así como la poliamida 612 y la poliamida 610.

15 El documento EP 1 216 826 A2, sólo relevante bajo el artículo 54(3) de la CEP, describe un compuesto multicapa que contiene dos capas, concretamente una capa constituida por un compuesto de moldeo que contiene un copolímero de etileno/alcohol vinílico y una capa que contiene entre 0 y 80 partes en peso de una poliamida, pudiéndose seleccionar la poliamida entre un componente a) PA 11, PA 12, PA 612, PA 1012 y/o PA 1212, o un componente c) PA 6, PA 66 y/o PA 6/66, pudiendo ser asimismo una mezcla de los dos componentes a) y c), y conteniendo, opcionalmente, un agente compatibilizante, por ejemplo en forma de un copolímero de poliamina-poliamida.

20 El documento EP 1 243 831 A1 divulga un tubo multicapa, que comprende una capa externa constituida por una poliamida 11 o 12, una capa constituida por una copoliamida 6/12, una capa constituida por un etileno/alcohol vinílico, una capa constituida por una copoliamida 6/12 y una capa interna constituida por una poliamida 11 o 12, de manera que las capas se sucedan directamente una tras otra y se adhieran una tras otra en sus zonas de contacto.

25 Para alcanzar procesos de montaje racionales, en la industria del automóvil se utilizan conductos de combustible preformados. Con este objetivo, las conducciones de plástico se termoforman, es decir que se deforman persistentemente por acción de calor. Preferentemente, este proceso se lleva a cabo con aire caliente, aceite, infrarrojos o vapor de agua. Con vapor a temperaturas dentro de un intervalo entre 140°C y 160°C se alcanza una elevada rentabilidad. Sin embargo, esta carga térmica elevada requiere un poder adherente y una resistencia térmica óptimos de los materiales del conducto.

30 Por ello, el objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un compuesto multicapa termoplástico económico, es decir en particular una conducción de combustible multicapa con efecto de barrera para la industria del automóvil, sin la utilización de fluoropolímeros, haciendo posible una fabricación y un tratamiento posterior sencillos. En particular, además, para una carga térmica elevada, como es el caso en el termoconformado, se deben dar un poder adherente y una estabilidad térmica óptimos de los materiales utilizados para el conducto.

35 El objetivo anterior se alcanza mediante el compuesto multicapa termoplástico según las características de la reivindicación 1, así como con el procedimiento según la reivindicación 11.

40 En las subreivindicaciones se indican formas de realización ventajosas de la invención.

45 Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que las poliamidas seleccionadas de entre el grupo formado por una mezcla de poliamida 6 y poliamida 12 con agente compatibilizante o una mezcla de poliamida 6 y poliamida 11 con agente compatibilizante garantizan simultáneamente una adherencia buena, estable y duradera tanto al EVOH como también a la poliamida 12 o la poliamida 11, siendo el agente compatibilizante de las mezclas poliamídicas un polímero modificador de la tenacidad utilizado para mejorar la tenacidad de las poliamidas.

50 Por ello, la presente invención se refiere a compuestos multicapa termoplásticos que contienen, por lo menos, una capa intermedia constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico entre unas capas constituidas por compuestos de moldeo basados en poliamida y, por lo menos sobre una cara de la capa intermedia, una capa adicional constituida por un compuesto de moldeo basado en la poliamida 12, la poliamida 11, la poliamida 1010, la poliamida 1012 o la poliamida 1212, en los que entre la, por lo menos una, capa adicional y la capa intermedia se dispone una capa promotora de la adherencia constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida, seleccionado de entre el grupo compuesto por una mezcla de poliamida 6, poliamida 12 y un agente compatibilizante, una mezcla de poliamida 6, poliamida 11 y un agente compatibilizante, en los que la cantidad de poliamida en la capa promotora de la adherencia es, por lo menos, del

60% en peso, y en los que el agente compatibilizante es un polímero modificador de la tenacidad utilizado para mejorar la tenacidad de las poliamidas.

5 Los compuestos multicapa según la invención contienen, por lo menos, una capa intermedia constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico entre unas capas constituidas por compuestos de moldeo basados en poliamida (entendiéndose bajo el concepto poliamida homopoliamidas, copoliamidas y mezclas de homopoliamidas y/o copoliamidas), estando unida la capa intermedia, por lo menos por una cara, a por lo menos una capa constituida por un compuesto de moldeo basado en la poliamida 12 o la poliamida 11 mediante una capa promotora de la adherencia constituida por un compuesto de moldeo basado en las poliamidas indicadas en el párrafo anterior, en particular basadas en la poliamida 6. En esta última capa, además de la poliamida 12 o la poliamida 11, se puede utilizar también poliamida 1010, poliamida 1012 o poliamida 1212, las cuales presentan también una adherencia insuficiente respecto al EVOH.

15 Los compuestos multicapa según la invención pueden presentarse en forma de tubo multicapa, conducto multicapa o recipiente multicapa.

En referencia a la capa intermedia de EVOH, la estructura de capas puede ser igual o distinta en las dos caras.

20 Al utilizarse una de las mezclas poliamídicas mencionadas como compuesto de moldeo promotor de la adherencia, la proporción de poliamida 6 se encuentra preferentemente entre 25 y 80 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de las dos poliamidas juntas.

25 En una forma de realización particular de la invención se procuró, para evitar limitaciones durante el termoconformado, que el punto de fusión de las poliamidas promotoras de la adherencia fuera superior a 150°C.

30 En una forma de realización preferida de la invención, el compuesto multicapa termoplástico está compuesto por una capa interna (a), constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 6, poliamida 46, poliamida 66, poliamida 69, poliamida 610 o poliamida 612, que se adhieren directamente al EVOH, seguida de una capa (b) constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico, una capa promotora de la adherencia (c) constituida por un compuesto de moldeo basado en las poliamidas promotoras de la adherencia mencionadas, y en una capa externa (d) constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 12 o poliamida 11 (ver reivindicación 8).

35 En una forma de realización en particular preferida de la invención, la capa interna (a) está provista de agentes antiestáticos, como el negro de carbón, fibras de carbono, fibras de grafito, polvos metálicos o fibras metálicas, etc., de tal modo que la capa interna se vuelve eléctricamente conductora. Sin embargo, con este mismo objetivo se puede también prever una quinta capa interna delgada, convertida en eléctricamente conductora mediante agentes antiestáticos, basada en las poliamidas de la capa (a). Una capa interna adicional de este tipo resulta más económica que el hecho de proveer la capa (a) más gruesa de agentes antiestáticos.

40 También dentro del ámbito de la reivindicación 1 resulta posible, evidentemente, proporcionar agentes antiestáticos la capa interna del compuesto multicapa, que no se limita a las poliamidas mencionadas anteriormente bajo la referencia (a). De este modo, por ejemplo, es posible también una estructura, por decirlo de algún modo simétrica, con 5 capas, con EVOH como capa central y PA 12 como capa externa e interna, entre cada una de las cuales se dispone respectivamente una capa promotora de la adherencia según la invención. En este caso, la capa interna de poliamida 12 se puede dotar de conductividad eléctrica, en particular con fibras de carbono o negro de carbón conductor.

45 Los compuestos de moldeo poliamídicos del compuesto multicapa termoplástico según la invención pueden, además, contener uno o varios cauchos mejoradores de la tenacidad.

50 Estos cauchos, también denominados modificadores de la tenacidad, se describen, entre otros, en el documento EP 0 654 505 A1, desde la página 4, línea 38, hasta la página 5, línea 58, y el especialista los conoce sobradamente gracias a esta detallada enumeración. Estos modificadores de la tenacidad tienen en común el hecho de que contienen una proporción de elastómeros y, por lo menos, un grupo funcional que puede reaccionar con la poliamida, por ejemplo un grupo carboxílico o anhídrido carboxílico.

55 La fabricación de modificadores de la tenacidad se lleva a cabo por injerto o copolimerización de los polímeros de partida con compuestos reactivos adecuados, como anhídrido maleico, ácido (met)acrílico o (met)acrilato de glicidilo. Por ello, a menudo se pueden designar los modificadores de la tenacidad como copoliolefinas injertadas. También se pueden utilizar mezclas de distintos modificadores de la tenacidad.

60 A consecuencia de la afinidad de los modificadores de la tenacidad por las poliamidas, debida a los grupos funcionales, en la capa promotora de la adherencia según la invención, en caso de mezclas poliamídicas, los modificadores de la tenacidad pueden adoptar a la vez el papel del agente compatibilizante. En este caso, según la invención, se utilizan preferentemente copolímeros de etileno/ α -olefina modificados con ácido. Otros agentes

compatibilizantes adecuados para la capa promotora de la adherencia según la invención son, por ejemplo, copoliamidas de bloque, como la copoliamida 6/12 de bloque.

5 La proporción de agente compatibilizante en las mezclas alcanza preferentemente hasta un 30% en peso, y de forma particularmente preferida entre un 5 y un 15% en peso.

10 Además de los agentes antiestáticos mencionados para la capa interna o para una capa más interna adicional, los compuestos de moldeo poliamídicos pueden contener también un aditivo de protección contra llamas, así como otros aditivos, como pigmentos, oligómeros y polímeros, estabilizadores y productos auxiliares así como agentes de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio). La proporción de agentes de refuerzo puede alcanzar hasta un 50% en peso, la de agente de protección contra llamas hasta un 15% en peso, y la de los demás aditivos, en total, hasta un 5% en peso, respectivamente referidas al compuesto de moldeo total.

15 Como variante para aumentar las propiedades de barrera, los compuestos de moldeo poliamídicos para las capas de los compuestos multicapa termoplásticos según la invención se pueden rellenar con silicatos laminados. Las capas resultantes, además de mejorar su comportamiento de permeación, mejoran también su resistencia mecánica, su resistencia a la deformación térmica y su rigidez, sin que empeoren su tenacidad y su alargamiento a la rotura, como ocurre con las sustancias de relleno habituales, como las fibras de vidrio o los minerales. Por ello, según la invención, por lo menos una de las capas del compuesto multicapa, aunque preferentemente también el compuesto de moldeo para la capa intermedia basada en copolímeros de etileno/alcohol vinílico, puede contener silicatos laminados en la matriz polimérica. Como los silicatos laminados pueden empaparse fácilmente y pueden intercambiar fácilmente los cationes presentes en los planos de las capas, resulta posible llevar a cabo el alojamiento del mineral en la poliamida y/o en el copolímero de etileno/alcohol vinílico en una distribución nanométrica durante la policondensación o polimerización, o bien durante la saponificación (hidrólisis) del copolímero de etileno/acetato de vinilo.

25 La proporción de silicatos laminados en la matriz polimérica puede ser de entre 0,5 y 50 partes en peso por 100 partes en peso de matriz polimérica. Como silicatos laminados se consideran, por ejemplo, minerales arcillosos de la serie montmorillonita, como la montmorillonita, la hectorita, la nontronita, la saponita o la vermiculita, ya que estas arcillas presentan una elevada capacidad de intercambio de bases. La fabricación de nanocompuestos de poliamida-silicatos laminados se conoce desde los años 70. Como ejemplo, se debe hacer referencia al documento DE 36 32 865 C2.

30 Por lo que respecta a los aditivos mencionados, la cantidad de poliamida en la capa promotora de la adherencia será siempre de, por lo menos, un 60% en peso, y preferentemente de, por lo menos, un 70% en peso, y de forma particularmente preferida de, por lo menos, un 80% en peso.

35 La preparación de los compuestos multicapa según la invención se puede llevar a cabo en una o varias etapas. En los procedimientos de una sola etapa, los componentes se tratan simultáneamente, por ejemplo por (co)extrusión, moldeo por inyección (de varios componentes) o moldeo por extrusión y soplado. En los procedimientos de extrusión de una sola etapa, por ejemplo, se coextruyen los distintos materiales fundidos. En un procedimiento de varias etapas, en primer lugar se lleva, por lo menos, un componente a la forma deseada por tratamiento termoplástico, y a continuación se alojan el resto de componentes, lo que se puede llevar a cabo por prensado, moldeo por inyección (por ejemplo, por inyección posterior), extrusión o moldeo por extrusión y soplado (por ejemplo, un moldeo por extrusión y soplado secuencial).

40 De este modo, se pueden fabricar conducciones multicapa según la invención por procedimientos de coextrusión (simultáneamente) o por procedimientos de recubrimiento (en dos etapas). En los procedimientos de recubrimiento, se dispone, por lo menos, una capa sobre un conducto de capas internas previamente calibrado.

45 Los compuestos multicapa según la invención tienen aplicación como piezas constructivas, principalmente en el ámbito de las industrias de construcción mecánica y del automóvil. En particular, los compuestos multicapa según la invención tienen aplicación como conductos multicapa, preferentemente como conducciones de combustible, como por ejemplo conducciones de gasolina o gasolina diésel, o bien como bocas de depósito. También se puede pensar en aplicaciones en el sector alimenticio, siempre cumpliendo las normativas de contacto con alimentos, por ejemplo en tubos o conductos para el transporte de bebidas alcohólicas. El compuesto multicapa según la invención puede adoptar también la forma de un cuerpo hueco o recipiente para almacenar en él medios líquidos de los sectores de aplicación mencionados, por ejemplo en forma de botella, de bidón o de tanque, todo ello agrupado dentro del concepto recipiente multicapa.

50 Los compuestos multicapa según la invención, en particular las conducciones de vehículo automóvil según la invención, están compuestos preferentemente por cuatro capas, o bien por cinco capas en caso de presentar una capa interna antiestática adicional.

65 La figura 1 muestra esquemáticamente la sección transversal de una conducción de combustible según la invención, de plástico, de cuatro capas y fabricada por coextrusión. En esta figura, las referencias designan:

- a: capa interna
- b: capa de barrera e inhibidora de disolución
- c: capa intermedia promotora de la adherencia
- d: capa externa

5 A menudo, las conducciones de combustible para automóviles presentan unas dimensiones de 8 x 1 mm, es decir 8 mm de diámetro y un espesor de 1 mm. Una conducción de combustible preferida según la invención se estructura como se describe a continuación a título de ejemplo, sin que dicha descripción limite la invención en ningún sentido:

- 10 a: capa interna constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 6; espesor entre 0,2 y 0,7 mm,
- b: capa de barrera e inhibidora de disolución constituida por un compuesto de moldeo basado en un copolímero de etileno/alcohol vinílico; espesor entre 0,1 y 0,3 mm,
- 15 c: capa intermedia promotora de la adherencia basada en un compuesto de moldeo de poliamida, seleccionado de entre una mezcla de poliamida 6 y poliamida 12 con un agente compatibilizante; espesor entre 0,05 y 0,2 mm,
- 20 d: capa externa constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 12; espesor entre 0,2 y 0,7 mm.

25 En la práctica, el espesor de las capas individuales varía a menudo. Sin embargo, debe respetarse un espesor total de pared de aproximadamente 1 mm (o ligeramente mayor).

A continuación se describen con detalle los ensayos realizados, y en primer lugar se describen los materiales utilizados, sin que ello limite la invención a los materiales utilizados.

Materiales utilizados

- 30 a) para la capa interna:
 - Grilon® BRZ 247 WCA: una poliamida 6 tenaz al impacto y ablandada de la firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Suiza (también resulta adecuado el tipo menos viscoso Grilon® BRZ 234 WCA);
- 35 b) para la capa de barrera e inhibidora de disolución:
 - EVAL® EP-F 101A: copolímero de etileno/alcohol vinílico, un producto de la firma KURARAY;
- 40 d) para la capa externa:
 - Grilamid® L 25 W 40 CA: una poliamida 12 tenaz al impacto y ablandada de la firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Suiza (también resulta adecuado el tipo Grilamid® L 25 W 20 CA, que contiene menos plastificante);
- 45 c) para la capa intermedia promotora de la adherencia:
 - Grilon® C XE 3813: una mezcla del 45% en peso de poliamida 6 y el 45% en peso de poliamida 12 y el 10% en peso de un copolímero de etileno/ α -olefina modificado con ácido como agente compatibilizante, un producto de la firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Suiza;
- 50

55 Se unieron las distintas capas por coextrusión. En una instalación de uso comercial de coextrusión multicapa se fabricaron conductos de dimensiones 8 x 1 mm, variando el material de la capa promotora de la adherencia (c). Se ajustaron los espesores de capa siguientes:

- capa interna (a): 0,35 mm
- capa (b): 0,25 mm
- capa (c): 0,10 mm
- capa externa (d): 0,30 mm

60 La siguiente tabla 1 muestra la idoneidad de los derivados poliamídicos examinados como agentes adherentes entre la poliamida 12 (Grilamid® L 25 W 40 CA negro 9992) y el EVOH (EVAL® EP-F 101A), y el poder adhesivo cualitativo tanto en el estado original como después de la vaporización.

65 La adherencia se analizó según el estándar SAE-XJ2260 (evaluación visual tras la deformación mecánica).

Tabla 1

Tipo de agente adherente	Fabricante	Composición	Tf (°C)	Adherencia a la PA 12		Adherencia al EVOH		Evaluación
				Orig.	Vapor 4' a 140°C	Orig.	Vapor 4' a 140°C	
Admer® QB 510E	Mitsui	PP+MAH injertado.	160	+	-	n. c.	n. c.	Adherencia a la PA 12 insuficiente tras exposición al vapor
Grilon® C XE 3813	EMS	PA 6/PA 12 + ag. compatibiliz.	222/178	+	+	+	+	Buena adherencia a PA 12 y a EVOH

Leyenda

5 n. c. = no comprobado

Tf = punto de fusión

10 El conducto multicapa según la invención cumple los requisitos de la norma SAE J 2260, como pudo demostrarse en los ensayos del inventor. El conducto muestra una buena extrudabilidad, y es posible también su fabricación como conducto ondulado (de modo que por lo menos algunas zonas parciales presentan paredes onduladas). Además, se pudieron certificar una resistencia al impacto y una resistencia térmica elevadas para el conducto multicapa según la invención, ya que no se utiliza ningún agente adherente basado en polietileno o polipropileno. Además, se pudieron utilizar materiales estandarizados y probados.

15 Debe destacarse en particular la ventaja según la invención de una adherencia excelente, que no se pierde ni siquiera en el termoconformado con vapor. A este respecto, las formas de realización con las mezclas poliamídicas descritas como compuestos de moldeo promotores de la adherencia resultan particularmente estables.

20 A través del termoconformado con vapor, además, se obtiene una ventaja adicional: los conductos multicapa se vuelven más flexibles, con lo que se pueden montar más fácilmente. Este efecto es ya conocido por las láminas multicapa análogamente estructuradas del documento DE 198 06 468 A1, en el que, sin embargo, no se da a conocer ningún compuesto multicapa con sucesión de capas según la presente invención.

25 Sin embargo, resulta sorprendente el hecho de que en los conductos multicapa termoconformados con vapor según la invención no se compruebe ningún empeoramiento de las propiedades de barrera (permeación) si el termoconformado con vapor se lleva a cabo bajo las condiciones prácticas habituales, es decir durante no más de 5 minutos y a no más de 150°C. Teniendo en cuenta las afirmaciones sobre el efecto barrera del EVAL bajo influencia del agua presentes en el manual Kunststoff-Taschenbuch (Saechtling) citado al inicio, este hecho no era de prever.

35 Finalmente, se debe recalcar también que los problemas del EVOH mencionados en la valoración del estado de la técnica, y concretamente su sensibilidad a la ruptura y su susceptibilidad a fisuras por tensión, no se manifestaron en la presente invención. Aparentemente, esto es debido a la muy buena empaquetadura existente en el compuesto multicapa según la invención, es decir a la excelente adherencia respecto a las dos capas poliamídicas contiguas que soportan de forma óptima la capa de EVOH.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto multicapa termoplástico, que contiene

- 5 - por lo menos una capa intermedia constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico entre unas capas constituidas por compuestos de moldeo basados en poliamida,
- 10 - así como por lo menos sobre una cara de la capa intermedia, una capa adicional constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 12, poliamida 11, poliamida 1010, poliamida 1012 o poliamida 1212,

caracterizado por que entre dicha por lo menos una capa adicional y la capa intermedia está dispuesta una capa promotora de la adherencia constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida, seleccionada de entre el grupo constituido por una mezcla de poliamida 6, poliamida 12 y un agente compatibilizante, una mezcla de poliamida 6, poliamida 11 y un agente compatibilizante, en el que la cantidad de poliamida en la capa promotora de la adherencia es por lo menos del 60% en peso, y en el que el agente compatibilizante en las mezclas de poliamidas es un polímero modificador de la tenacidad utilizado para mejorar la tenacidad de las poliamidas.

2. Compuesto multicapa termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa intermedia de copolímeros de etileno/alcohol vinílico está unida por ambos lados a unas capas adicionales mediante unas capas promotoras de la adherencia.

3. Compuesto multicapa termoplástico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que comprende un tubo multicapa, un conducto multicapa, que opcionalmente presenta por lo menos en zonas parciales una pared ondulada o un recipiente multicapa.

4. Compuesto multicapa termoplástico según la reivindicación 1, en el que la cantidad de poliamida en la capa promotora de la adherencia es por lo menos del 70% en peso, y preferentemente de por lo menos el 80% en peso.

5. Compuesto multicapa termoplástico según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como compuesto de moldeo para la capa promotora de la adherencia se utiliza una mezcla poliamídica constituida por poliamida 6, poliamida 12 y un agente compatibilizante con una proporción de poliamida 6 comprendida entre 25 y 80 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los dos componentes poliamídicos en la mezcla, o una mezcla poliamídica de poliamida 6, poliamida 11 y un agente compatibilizante con una proporción de poliamida 6 comprendida entre 25 y 80 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los dos componentes poliamídicos en la mezcla.

6. Compuesto multicapa termoplástico según las reivindicaciones 1 a 3 o 5, caracterizado por que el polímero modificador de la tenacidad es un modificador de tenacidad, un elastómero o caucho, siendo preferidos los copolímeros de etileno/ α -olefina modificados con ácido, y estando el agente compatibilizante presente en las mezclas poliamídicas, en particular en cantidades de hasta un 30% en peso.

7. Compuesto multicapa termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, caracterizado por que los compuestos de moldeo poliméricos para las capas individuales, en particular el compuesto de moldeo para la capa de copolímero de etileno/alcohol vinílico, se rellenan con silicatos laminados en una cantidad comprendida entre 0,5 y 50 partes en peso por 100 partes en peso de matriz polimérica.

8. Compuesto multicapa termoplástico según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, caracterizado por que presenta:

- (a) una capa interna constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 6, poliamida 46, poliamida 66, poliamida 69, poliamida 610 o poliamida 612,
- 55 (b) una capa intermedia constituida por un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico,
- (c) una capa promotora de la adherencia dispuesta entre la capa intermedia (b) y la capa externa (d) y colindante con las mismas, constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida, seleccionado de entre el grupo constituido por una mezcla de poliamida 6 y poliamida 12 con agente compatibilizante, en particular con una proporción de poliamida 6 comprendida entre 25 y 80 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los dos componentes poliamídicos en la mezcla, una mezcla de poliamida 6 y poliamida 11 con agente compatibilizante, en particular con una proporción de poliamida 6 comprendida entre 25 y 80 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los dos componentes poliamídicos en la mezcla, en el que el agente compatibilizante en las mezclas de poliamidas es un polímero modificador de la tenacidad utilizado para mejorar la tenacidad de las poliamidas, y

ES 2 259 635 T5

(d) una capa externa constituida por un compuesto de moldeo basado en poliamida 12 o poliamida 11.

- 5 9. Compuesto multicapa termoplástico según la reivindicación 8, caracterizado por que la capa interna (a) o una capa adicional más interna basada en las poliamidas de la capa (a) contiene unos aditivos que la hacen eléctricamente conductora, siendo preferidas las fibras de carbono y/o el negro de carbón conductor.
10. Compuesto multicapa termoplástico según una de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado por que el conducto multicapa es una conducción de combustible.
- 10 11. Procedimiento para la fabricación de un compuesto multicapa termoplástico en una o varias etapas según las reivindicaciones 1 a 11 por moldeo por inyección, coextrusión, moldeo por extrusión y soplado, prensado o en un procedimiento de recubrimiento.

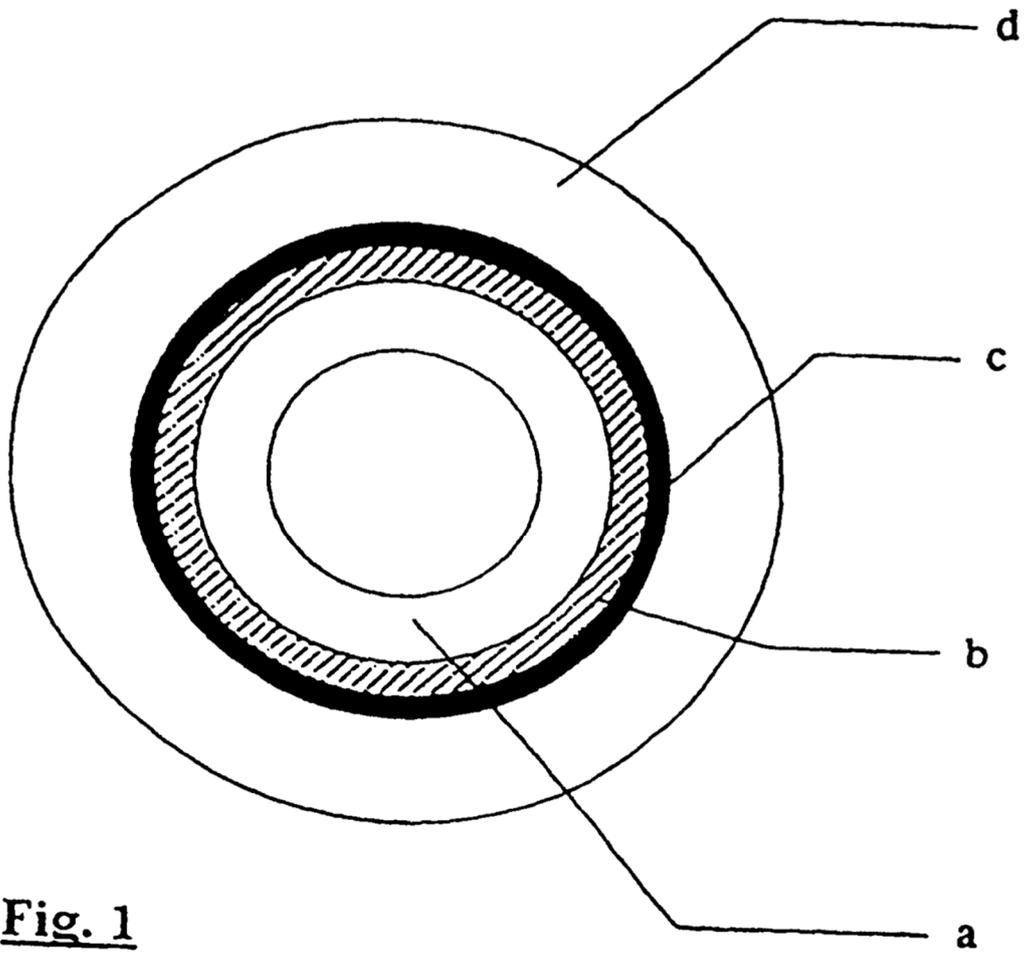


Fig. 1

CoPA 6/12 con diferentes relaciones de composición como agente adherente
entre PA 12 y EVOH

