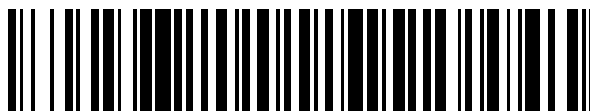


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 240**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/34** (2006.01)  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**C08L 77/02** (2006.01)  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**F16L 11/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2009 E 09157520 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2113380**

54 Título: **Cuerpo laminado de alta barrera**

30 Prioridad:

**24.04.2008 JP 2008114291**

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

**19.12.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**  
**(100.0%)**  
**MITSUBISHI BUILDING 5-2, MARUNOUCHI 2-**  
**CHOME CHIYODA-KU**  
**TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**SATO, KAZUNOBU**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

ES 2 525 240 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

Cuerpo laminado de alta barrera

## 5 Antecedentes de la invención

## 1. Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a cuerpos laminados excelentes en propiedad de barrera, resistencia al pelado y propiedades mecánicas tales como resistencia, resistencia al impacto y alargamiento, y más particularmente, a cuerpos laminados de alta barrera particularmente adecuados como materiales para producir recipientes, tubos y partes que se ponen en contacto con combustibles que contienen alcohol.

## 2. Descripción de la técnica anterior

[0002] Se han producido recipientes o tubos de un sistema de almacenamiento de combustible a partir de diversos materiales de resina, debido a que el peso se reduce; no se necesita un tratamiento antioxidante; la libertad de forma es alta; el número de etapas de procesamiento se reduce; y el proceso de producción es completamente automatizado. En particular, diversas partes del automóvil, tales como tubos, mangueras y partes relacionadas con el combustible, se producen a partir de poliamidas tales como nailon-11 y nailon-12. Se han usado ampliamente poliamidas debido a que son de peso ligero, libres de óxido y tiene una buena propiedad de barrera al combustible a gasolina normal, combinando así las excelentes propiedades requeridas en la aplicación al almacenamiento de combustible.

[0003] Con el requisito reciente de reducir el agotamiento de las fuentes de gasolina y proteger el entorno se llega a considerar el uso de un combustible mezclado de gasolina añadida con un alcohol tal como etanol. Sin embargo, como las poliamidas tienen una barrera considerablemente baja a los alcoholes, la cantidad de permeación de una gasolina mezclada a través de poliamida alcanza hasta 50 a 60 veces la cantidad de permeación de una gasolina normal. Por tanto, la poliamida deja de cumplir completamente las reglamentaciones que serán cada vez más estrictas y se requiere vivamente un material con una mayor barrera.

[0004] Se sabe que la resistencia al calor de una resina termoplástica mejora mediante la adición de una policarbonato (documento JP 2-175757A). También se sabe que la resistencia a la hidrólisis, la resistencia a aceites y la resistencia de haluros metálicos de la poliamida mejora mediante la adición de un compuesto de carbodiimida alifático (documento JP 11-343408A). Sin embargo, estos documentos de patente no mencionan absolutamente nada sobre la mejora en la propiedad de barrera al combustible, resistencia al pelado y propiedades mecánicas tales como resistencia, resistencia al impacto y alargamiento.

[0005] Se describen cuerpos laminados en el documento EP 1 886 810 A1. Estos cuerpos laminados comprenden una capa de resina termoplástica (I) y una capa de resina de poliamida (II) que está hecha, por ejemplo, de nailon-11 y/o nailon-12. La capa de resina termoplástica (I) comprende una composición de resina de poliamida (A) que comprende una resina de poliamida (a-1) que está constituida por unidades de diamina 70 mol % o más de las cuales se derivan de m-xililendiamina o de m-xililendiamina y p-xililendiamina y unidades de ácido dicarboxílico 70 mol % o más de las cuales se derivan de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{10}$  alifático lineal y una resina de poliamida flexible (a-2), tal como nailon-12 y/o nailon-11, en una cantidad del 70 al 85 % en peso del componente (a-1) y del 30 al 15 % en peso del componente (a-2), cada uno basado en el peso total de los componentes (a-1) y (a-2).

## Resumen de la invención

[0006] En vista de los problemas anteriores en la materia, es un objetivo de la presente invención proporcionar un cuerpo laminado excelente en la propiedad de barrera, resistencia al pelado y propiedades mecánicas tales como resistencia, resistencia al impacto y alargamiento, particularmente un cuerpo laminado que tiene una alta propiedad de barrera y resistencia suficiente para ser usado como material para producir recipientes, tubos y partes que se ponen en contacto con combustibles que contienen alcohol

[0007] Como resultado de amplios estudios en vista del objetivo anterior, el inventor ha encontrado que la compatibilidad de una poliamida de barrera que tiene un esqueleto de m-xilileno con nailon mejora añadiendo un compuesto de carbodiimida a una composición de resina de poliamida específica que contiene la poliamida de barrera y el nailon, y que el objetivo anterior se logra por un cuerpo laminado que tiene una capa de la composición de resina de poliamida y una capa de nailon. La presente invención se ha llevado a cabo basándose de este hallazgo.

[0008] Así, la presente invención se refiere a un cuerpo laminado que comprende una capa de resina termoplástica (I) y una capa de resina de poliamida (II) que está fabricada de nailon-11 y/o nailon-12, comprendiendo

la capa de resina termoplástica (I) 100 partes en peso de una composición de resina de poliamida (A) y 0,1 a 10 partes en peso de un compuesto de carbodiimida (B) que tiene dos o más grupos carbodiimida, comprendiendo la composición de resina de poliamida (A) una resina de poliamida (a-1) que está constituida por unidades de diamina 70 mol % o más de las cuales se derivan de m-xililendiamina y unidades de ácido dicarboxílico 70 mol % o más de las cuales se derivan de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal y un nailon-12 y/o nailon-11 (a-2) en una cantidad del 35 al 65 % en peso del componente (a-1) y del 65 al 35 % en peso del componente (a-2), cada uno basado en un peso total de los componentes (a-1) y (a-2). La presente invención se refiere además a un tubo para combustible producido usando el cuerpo laminado.

- 10 **[0009]** La composición de resina termoplástica usada en la presente invención se produce amasando en estado fundido la poliamida de barrera que tiene un esqueleto de m-xilileno con nailon-11 y/o nailon-12 que tiene un grupo funcional que puede reaccionar con un grupo carbodiimida en presencia del compuesto de carbodiimida. Por tal amasado del fundido, la poliamida de barrera y el nailon-11 y/o nailon-12 se unen entre sí mediante el compuesto de carbodiimida, o la poliamida de barrera y el nailon-11 y/o nailon-12 reaccionan respectivamente con el compuesto de carbodiimida, aumentando así la compatibilidad de la poliamida de barrera con el nailon-11 y/o nailon-12. Por tanto, puede obtenerse un amasado en estado fundido uniforme de la poliamida de barrera que tiene un esqueleto de m-xilileno con nailon-11 y/o nailon-12 que tiene excelente flexibilidad y resistencia al impacto, que ha sido hasta ahora difícil. La composición de resina termoplástica así obtenida es excelente en la propiedad de barrera y resistencia. Además, la resistencia adhesiva de la composición de resina termoplástica con respecto al nailon-11 y/o nailon-12 es alta, proporcionando así un cuerpo laminado también excelente en resistencia al pelado y resistencia al impacto.

- 25 **[0010]** Por tanto, el cuerpo laminado de la presente invención es excelente en la propiedad de barrera, resistencia al pelado y propiedades mecánicas, tales como resistencia, resistencia al impacto y alargamiento, particularmente en la propiedad de barrera a combustibles que contienen alcohol, y adecuadamente útil en la producción de diversos artículos moldeados para su uso en un sistema de combustible tal como recipientes, tubos y partes para combustible.

#### Descripción detallada de la invención

- 30 **[0011]** Un primer componente de una composición de resina de poliamida (A) para formar una capa (I) (composición de resina termoplástica capa) es una resina de poliamida (a-1). La resina de poliamida (a-1) está constituida por unidades constitucionales de diamina (unidades constitucionales derivadas de diamina) y unidades constitucionales de ácido dicarboxílico (unidades constitucionales derivadas de ácido dicarboxílico), derivándose el 70 mol % o más, preferentemente el 80 mol % o más (cada uno incluyendo el 100 %), de las unidades constitucionales de diamina de m-xililendiamina y derivándose el 70 mol % o más, preferentemente el 80 mol % o más (cada uno incluyendo el 100 %), de las unidades constitucionales de ácido dicarboxílico de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal.

- 40 **[0012]** La resina de poliamida (a-1) se produce por la policondensación de un componente de diamina 70 mol % o más, preferentemente 80 mol % o más (cada uno incluyendo el 100 %), del cual es m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico 70 mol % o más, preferentemente 80 mol % o más (cada uno incluyendo el 100 %), del cual es el ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal.

- 45 **[0013]** Ejemplos del componente de diamina para la resina de poliamida (a-1) incluyen, además de m-xililendiamina, diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina (incluyendo isómeros estructurales) y bis(aminometil)tricyclodecano (incluyendo isómeros estructurales); y diaminas que contienen anillos aromáticos tales como éter bis(4-aminofenílico), p-fenilendiamina, p-xililendiamina y bis(aminometil)naftaleno (incluyendo isómeros estructurales). Las diaminas distintas de m-xililendiamina pueden usarse solas o en combinación de dos o más.

- 55 **[0014]** Ejemplos del ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico, prefiriéndose el ácido adípico. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

- 60 **[0015]** Las unidades constitucionales de ácido dicarboxílico pueden incluir unidades constitucionales derivadas de ácido isoftálico, preferentemente en una cantidad del 30 mol % o menos (excluyendo cero), más preferentemente del 0 al 25 mol %, y todavía más preferentemente del 5 al 20 mol %. En comparación con una resina de poliamida en la que las unidades constitucionales de ácido dicarboxílico contienen solo las unidades derivadas del ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  linear alifático, una resina de poliamida que contiene las unidades derivadas de ácido isoftálico tiene un menor punto de fusión y puede formarse a menores temperaturas, reduciéndose así la energía consumida

en la producción y acortamiento del ciclo de moldeo. Además, como la viscosidad del fundido es alta y se evita la disminución de resina, mejora la moldeabilidad de la resina. Sin embargo, una composición de resina termoplástica que contiene una resina de poliamida tal tiene una propiedad de barrera reducida.

5 **[0016]** Ejemplos de ácidos dicarboxílicos distintos del ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal y ácido isoftálico incluyen compuestos de ácido ftálico tales como ácido tereftálico y ácido ortoftálico; isómeros de ácido naftalenodicarboxílico tales como ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico; ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido propiónico y ácido butírico; ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico y ácido piromelítico; y anhídridos de ácido carboxílico tales como anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico.

15 **[0017]** La resina de poliamida (a-1) se produce policondensando un componente de diamina que contiene m-xililendiamina en una cantidad del 70 mol % o más con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico  $C_4$  a  $C_{20}$  alifático lineal en una cantidad del 70 mol % o más. El método para la producción no está particularmente limitado y puede emplearse un método conocido tal como una polimerización atmosférica del fundido y una polimerización del fundido a presión bajo condiciones conocidas. Por ejemplo, la resina de poliamida (a-1) puede producirse mediante un método en el que una sal de nailon de m-xililendiamina-ácido adípico o una sal de nailon de m-xililendiamina-ácido adípico-ácido isoftálico se calienta a presión en presencia de agua, y entonces la sal de nailon se policondensa en un estado fundido mientras que se elimina el agua añadida y se elimina por la reacción de condensación; o un método en el que se añade directamente m-xililendiamina a un ácido adípico fundido o una mezcla fundida de ácido adípico y ácido isoftálico, permitiendo así que la policondensación avance bajo presión atmosférica. El último método se lleva a cabo sin solidificar el sistema de reacción añadiendo 25 continuamente m-xililendiamina de manera que se caliente el sistema de reacción, manteniéndose así la temperatura de reacción no por debajo del punto de fusión de la oligoamida y poliamida que se produce.

30 **[0018]** En el sistema de policondensación para producir la resina de poliamida (a-1) puede añadirse una lactama tal como  $\epsilon$ -caprolactama,  $\omega$ -lauro lactama y  $\omega$ -enantolactama, y un aminoácido tal como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, ácido 9-aminononanoico y ácido p-aminometilbenzoico, a menos que las propiedades de la resina de poliamida que va a producirse se afecten adversamente.

35 **[0019]** La resina de poliamida (a-1) puede tratarse térmicamente para aumentar la viscosidad del fundido. El tratamiento térmico puede realizarse, por ejemplo, mediante un método en el que la resina de poliamida se calienta suavemente para la cristalización sin causar la fusión en presencia de agua en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida usando un calentador tipo discontinuo tal como un tambor giratorio y cristaliza a la vez que se evita la fusión, y luego, la resina de poliamida cristalizada se trata adicionalmente térmicamente; un método en el que la resina de poliamida se calienta y cristaliza en una atmósfera de gas inerte en un calentador con agitación ranurado, 40 y luego la resina de poliamida cristalizada se trata adicionalmente térmicamente en una atmósfera de gas inerte en un calentador de tolva; o un método en el que la resina de poliamida cristaliza en un calentador con agitación ranurado, y luego la resina de poliamida cristalizada se trata térmicamente en un calentador tipo discontinuo tal como un tambor giratorio, siendo preferido el método en el que la cristalización y el tratamiento térmico se realizan en un calentador tipo discontinuo. El tratamiento térmico se realiza preferentemente bajo las siguientes condiciones: 45 cristalizando la resina de poliamida polimerizada en estado fundido calentando de 70 °C a 120 °C durante 0,5 a 4 h en presencia de agua en una cantidad del 1 al 30 % en peso de la resina de poliamida polimerizada en estado fundido, y luego tratando térmicamente la resina de poliamida cristalizada a una temperatura en el intervalo de  $M_p - 50$  °C a  $M_p - 10$  °C ( $M_p$  = punto de fusión de la resina de poliamida (a-1)) durante 1 a 12 h en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida.

50 **[0020]** El punto de fusión de la resina de poliamida (a-1) es preferentemente de 160 a 240 °C, más preferentemente de 170 a 235 °C, y todavía más preferentemente de 180 a 230 °C.

55 **[0021]** El punto de transición vítrea de la resina de poliamida (a-1) es preferentemente de 80 a 130 °C. Si es 80 °C o superior, se obtiene una alta propiedad de barrera incluso a altas temperaturas.

60 **[0022]** Se usa preferentemente la resina de poliamida (a-1) que tiene una concentración de amino terminal inferior a 40  $\mu\text{eq/g}$ , preferentemente de 10 a 30  $\mu\text{eq/g}$ , y una concentración de carboxilo terminal de 40 a 100  $\mu\text{eq/g}$ . Si la concentración de amino terminal y la concentración de carboxilo terminal están dentro de los intervalos anteriores, puede evitarse el amarilleamiento de la capa de barrera (capa (I)) que va a obtenerse.

**[0023]** La resina de poliamida (a-1) puede contener un compuesto de fósforo para potenciar la estabilidad durante el procesamiento en una operación de formación del fundido o prevenir la alteración del color no deseable. Se prefiere un compuesto de fósforo que contiene un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Ejemplos de los mismos 65 incluyen fosfatos, hipofosfitos y fosfitos de sodio, magnesio, calcio, etc., prefiriéndose los hipofosfitos de un metal

alcalino o metal alcalinotérreo debido a su excelente efecto para prevenir la alteración del color de la resina de poliamida. La concentración del compuesto de fósforo en la resina de poliamida (a-1) es 200 ppm o menos, preferentemente 160 ppm o menos, y más preferentemente 100 ppm o menos cuando se expresa por la cantidad de átomo de fósforo.

5

**[0024]** La resina de poliamida (a-1) puede contener, además del compuesto de fósforo, diversos aditivos tales como, pero no se limitan a, lubricante, agente de deslustrado, estabilizador térmico, estabilizador de la alteración a la intemperie, absorbente de ultravioleta, agente nucleante, plastificante, retardante de la llama, agente antiestático, agente anti-alteración del color y antigelificante, a menos que los efectos de la presente invención se afecten

10 adversamente.

**[0025]** La composición de la resina de poliamida (A) contiene además un componente de nailon-11 y/o nailon-12 (a-2). El nailon-11 se produce por la polimerización de ácido 11-aminoundecanoico o lactama undecanoica. El nailon-12 se produce por la polimerización de ácido 12-aminododecanoico o lactama dodecanoica.

15

**[0026]** El nailon-11 y/o el nailon-12 (a-2) contienen preferentemente un plastificante tal como alquilamidas de ácido bencenosulfónico, alquilamidas de ácido toluenosulfónico y alquilésteres de ácido hidroxibenzoico, o un modificador del impacto, por ejemplo, polímeros elásticos tales como elastómeros.

**[0027]** El nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) pueden contener, si fuera necesario, un aditivo tal como antioxidante, estabilizador térmico, absorbente de ultravioleta, fotoestabilizador, lubricante, carga inorgánica, agente antiestático, retardante de la llama y promotor de la cristalización.

**[0028]** El nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) se producen por un método de polimerización conocido tal como polimerización del fundido, polimerización en disolución y polimerización en estado sólido.

25

**[0029]** La viscosidad relativa del nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) es preferentemente de 1,5 a 4,5 y más preferentemente de 1,8 a 4,0. Si es inferior a 1,5, la resistencia de la capa resultante es insuficiente y se produce un problema de espesor irregular en la operación de laminación. Si supera 4,5, la composición de resina resultante es difícil de extruir debido a una alta presión de extrusión y par de torsión y se produce un problema de espesor irregular en la operación de laminación.

30

**[0030]** La composición de resina de poliamida (A) contiene del 35 al 65 % en peso del componente (a-1) y del 35 al 65 % en peso del componente (a-2), estando cada porcentaje basado en la cantidad total de la resina de poliamida (a-1) y el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2). Si el contenido de la resina de poliamida (a-1) es del 5 % en peso o más, se obtiene una propiedad de barrera suficiente, y se obtienen alta resistencia y resistencia al impacto si el contenido es del 95 % en peso o menos. El nailon-11 y el nailon-12 en el componente (a-2) son altamente reactivos con el compuesto de carbodiimida (B) debido al grupo carboxilo terminal y el grupo amino terminal.

35

**[0031]** El contenido de agua en la composición de resina de poliamida (A) se regula a, secando si fuera necesario, preferentemente el 0,3 % en peso o menos, más preferentemente el 0,1 % en peso o menos, y todavía más preferentemente el 0,05 % en peso o menos. Si es del 0,3 % en peso o menos, se previene la reacción entre el grupo carbodiimida y el agua y no se produce el defecto de la extrusión, obteniéndose una composición de resina termoplástica con excelentes propiedades. Si se necesita, la composición de resina de poliamida (A) se seca mediante un método conocido, por ejemplo, mediante un método en el que la composición de resina de poliamida (A) se calienta a una temperatura no superior al punto de fusión de la resina de poliamida, preferentemente a 160 °C o inferior, a presión reducida en una secadora de tambor equipada con una bomba de vacío (recipiente de vacío giratorio) o una secadora a vacío, aunque no se limita particularmente a ellas.

45

**[0032]** Ejemplos del compuesto de carbodiimida (B) que tiene dos o más grupos carbodiimida, que va a estar contenido en la capa (I), incluyen compuestos de policarbodiimidas aromáticas, alifáticas o alicíclicas producidos por diversos métodos. Se prefiere un compuesto de policarbodiimida alifático o alicíclico debido a su buena propiedad de amasado del fundido en la operación de extrusión, y es más preferido un compuesto de policarbodiimida alifática.

50

**[0033]** El compuesto de carbodiimida (B) se produce por condensación descarboxilante de un poliisocianato orgánico, por ejemplo, un método en el que la condensación descarboxilante de un poliisocianato orgánico se deja avanzar a aproximadamente 70 °C o más en un disolvente inerte o sin usar disolvente en presencia de un catalizador de carbodiimidación.

55

**[0034]** Ejemplos del poliisocianato orgánico que va a usarse como material de partida para la síntesis del compuesto de carbodiimida (B) incluyen un diisocianato aromático, un diisocianato alifático, un diisocianato alicíclico, y una mezcla de los mismos. Ejemplos de los mismos incluyen 1,5-naftalenodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenildimetilmetanodiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4-toluidendiisocianato, 2,6-toluidendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, xililendiisocianato, isoforondiisocianato, dicitlohexilmetano-4,4-diisocianato, metilciclohexanodiisocianato,

60

tetrametilxililendiisocianato, 2,6-diisopropilfenilisocianato y 1,3,5-triisopropilbenceno-2,4-diisocianato.

**[0035]** Puede usarse un agente terminación de los extremos (*end capping agent*) tal como monoisocianato para controlar el grado de polimerización del compuesto de carbodiimida (B) encapuchando su extremo terminal.

5 Ejemplos del monoisocianato incluyen isocianato de fenilo, isocianato de toloilo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo e isocianato de naftilo.

**[0036]** El agente de terminación de los extremos (*end capping agent*) no está particularmente limitado a los monoisocianatos anteriores, y puede usarse cualquier compuesto de hidrógeno activo que pueda reaccionar con isocianatos. Ejemplos de los compuestos de hidrógeno activo incluyen compuestos alifáticos, aromáticos y alicíclicos, por ejemplo, un compuesto que tiene un grupo -OH tal como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, éter monometílico de polietilenglicol y éter monometílico de polipropilenglicol; una amina secundaria tal como dietilamina y dicitlohexilamina; una amina primaria tal como butilamina y ciclohexilamina, un ácido carboxílico tal como ácido succínico, ácido benzoico y ácido diclorohexanocarboxílico, un tiol tal como etilmercaptano, alilmercaptano y tiofenol; y un compuesto que contiene grupo epoxi.

**[0037]** Ejemplos del catalizador carbodiimidación incluyen un óxido de fosfoleno tal como 1-óxido de 1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 1-óxido de 1-etil-2-fosfoleno, 1-óxido de 3-metil-2-fosfoleno e isómeros de 3-fosfoleno de estos compuestos, y un catalizador metálico tal como titanato de tetrabutilo, prefiriéndose el 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno debido a su alta actividad catalítica.

**[0038]** En la composición de resina termoplástica para formar la capa (I), el compuesto de carbodiimida (B) puede hacerse reaccionar con la resina de poliamida (a-1) o el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2).

25 **[0039]** Durante el amasado en estado fundido de la resina de poliamida (a-1), el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) y el compuesto de carbodiimida (B),

(i) la resina de poliamida (a-1) y el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) se unen entre sí mediante el compuesto de carbodiimida (B), o

30 (ii) la resina de poliamida (a-1) y el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) reaccionan respectivamente con el compuesto de carbodiimida (B).

**[0040]** Por tanto, la compatibilidad entre la resina de poliamida (a-1) y el nailon-11 y/o nailon-12 (a-2) se potencia por la acción del compuesto de carbodiimida (B). Una elevada compatibilidad tal permite un amasado en estado fundido uniforme de la poliamida de barrera que tiene un esqueleto de m-xilileno con nailon-11 y/o nailon-12 que tiene una excelente flexibilidad y una alta resistencia al impacto, que hasta ahora era difícil, proporcionando así una composición de resina termoplástica excelente en la propiedad de barrera, resistencia y resistencia al impacto.

**[0041]** La composición de resina termoplástica contiene el compuesto de carbodiimida (B) en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 8 partes en peso, y más preferentemente de 0,3 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición de resina de poliamida (A).

**[0042]** La viscosidad relativa de la composición de resina termoplástica es preferentemente de 1,7 a 4,0, y más preferentemente de 1,9 a 3,8. La viscosidad relativa se midió mediante el método descrito más adelante.

**[0043]** La composición de resina termoplástica se amasa en estado fundido y luego se transforma en un artículo moldeado por extrusión o moldeo por inyección. Como la cantidad de adición del compuesto de carbodiimida (B) es 0,1 partes en peso o más, la composición de resina termoplástica se amasa suficientemente en estado fundido y no produce inconvenientes tales como extrusión irregular. Limitando la cantidad de adición a 10 partes en peso o menos pueden evitarse las dificultades de extrusión debido a un aumento excesivo en la viscosidad.

**[0044]** La composición de resina termoplástica también puede contener fibras de refuerzo tales como fibras de vidrio, agente de nucleación, lubricante, agente de desmoldeo, antioxidante, estabilizadores del procesamiento, estabilizador térmico, absorbente de ultravioleta, filosilicato, sal metálica inorgánica u orgánica de Co, Mn, Zn, etc., y complejo, a menos que se afecte adversamente el objetivo de la presente invención.

**[0045]** La composición de resina de poliamida (A) se amasa en estado fundido con el compuesto de carbodiimida (B) usando cualquier tipo de prensa extrusora generalmente empleada, tal como una prensa extrusora de un solo husillo y una prensa extrusora de doble husillo, preferentemente usando una prensa extrusora de doble husillo en vista de la productividad y flexibilidad.

**[0046]** La temperatura de amasado del fundido es preferentemente de 200 a 300 °C y el tiempo de residencia es preferentemente 10 min o menos. El amasado del fundido se realiza preferentemente usando un husillo que tiene al menos una zona que tiene un elemento de husillo inverso y/o un disco de amasado y manteniendo una parte del material que se amasa en una zona tal. Si la temperatura de amasado del fundido está dentro del intervalo anterior,

se previenen los defectos de la extrusión y el amasado y la descomposición del material.

**[0047]** La capa (II) del cuerpo laminado de la invención es una capa de resina de poliamida hecha de nailon-11 y/o nailon-12 que está seleccionada de aquellas descritas anteriormente con respecto al compuesto de resina de poliamida (A).

**[0048]** El cuerpo laminado incluye un tubo multi-capas, una película multi-capas, una hoja multi-capas y un recipiente hueco multi-capas con una forma de botella, taza, bandeja, tubo o tanque, prefiriéndose un tubo. El método de formación del cuerpo laminado no está limitado. Se prefiere un método de formación por extrusión en el que los materiales de resina extruidos en estado fundido de dos o más prensas extrusoras se laminan simultáneamente dentro o fuera de la boquilla, y un método de formación del fundido tal como un moldeo por inyección-soplado, un moldeo por co-extrusión-soplado y un moldeo por inyección multi-capas.

**[0049]** El espesor de la capa de composición de resina termoplástica (capa (I)) es preferentemente de 0,005 a 30 mm y el espesor de la capa de nailon-11 y/o nailon-12 (capa (II)) es preferentemente 0,02 a 40 mm, aunque no se limita a ellos.

**[0050]** El tubo laminado de la invención tiene una excelente propiedad de barrera a combustibles que contienen alcohol y es adecuadamente aplicable a un tubo para automóvil, etc., por ejemplo, un tubo para combustible tal como un tubo de alimentación, un tubo de retorno, un tubo del evaporador, un tubo de carga de combustible, un tubo de ORVR (recuperación del vapor de reaprovisionamiento de combustible a bordo), un tubo de reserva y un tubo curvado; y un tubo para otros líquidos químicos tales como un tubo de aceite, un tubo de rotura, un tubo del limpiaparabrisas, un tubo del radiador, un tubo del agua de refrigeración, un tubo del refrigerador para refrigerar medio, un tubo de medio de refrigeración para el aire acondicionado, un tubo de calentamiento por debajo del suelo, un tubo para extinguir fuego o equipo extintor, un tubo para dispositivo de refrigeración médica y un tubo difusor para tinta y pintura, prefiriéndose el tubo para combustible.

**[0051]** El artículo moldeado de la invención está hecho de la capa (I) y la capa (II) que están preferentemente firmemente unidas entre sí por una formación de co-extrusión. La capa (II) es preferentemente la capa más interna que se pone en contacto con el contenido, tal como los combustibles. Para potenciar la resistencia, el artículo moldeado puede estar hecho en un artículo moldeado multi-capas que tiene, además de las capas (I) y (II), al menos una capa de refuerzo que está hecha de poliolefina, poliestireno, poliéster, policarbonato, poliamida distinta de aquellas descritas anteriormente, o una resina de flúor.

**[0052]** Ejemplos de las poliolefinas para la capa de refuerzo incluyen polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad y polietileno de alta densidad de peso molecular ultra-alto, polipropileno, copolímero de dos o más olefinas seleccionadas de etileno, propileno, buteno, etc., una mezcla de los mismos, una resina de flúor modificada y poliamida distinta de aquellas para las capas (I) y (II). La resina de poliolefina, el poliéster, policarbonato, poliamida y flúor mencionados anteriormente pueden mezclarse entre sí, mezclarse con otra resina tal como elastómero, o mezclarse con un aditivo tal como negro de carbono y un retardante de la llama.

**[0053]** Puede disponerse una capa de resina adhesiva (capa adhesiva) entre las capas del cuerpo laminado, por ejemplo, entre la capa de composición de resina termoplástica y la capa de refuerzo. La resina adhesiva para la capa adhesiva puede incluir un polietileno o polipropileno modificado y un copolímero de olefinas tales como etileno, propileno y buteno. Para unir la capa de composición de resina termoplástica y la capa de refuerzo hecha de poliéster o policarbonato, puede usarse la resina adhesiva tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de metal alcalino o metal alcalinotérreo-etileno reticulado-ácido acrílico y un copolímero de etileno-éster de ácido acrílico, aunque no se limita a ellos.

## Ejemplos

**[0054]** La presente invención se describirá a continuación en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe observarse que el alcance de la invención no se limita a ellos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, las películas se evaluaron por los siguientes métodos.

(1) Adhesividad

### [0055]

Evaluada por el desprendimiento de una película multi-capas.

A: no se desprende

C: se desprende fácilmente

(2) Transmitancia total de la luz (%) y valor de turbidez (%)

**[0056]** Medidas según ASTM D1003 usando un turbidímetro de diferencia de color "COH-300A" fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

5 (3) Propiedades de tracción

**[0057]** Se midió una tira de película que tenía una anchura de 10 mm y una longitud de 120 mm para la resistencia a la rotura ( $\text{kgf/mm}^2$ ), el alargamiento en el punto de rotura (%) y el módulo elástico ( $\text{kgf/mm}^2$ ) según ASTM-D882 en una atmósfera a 23 °C y 50 % de HR a un intervalo del mandril de 50 mm y una velocidad de arrastre de 50 mm/min usando StrographV1-C fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.

(4) Resistencia a la punción por impacto ( $\text{kgf}\cdot\text{cm}$ )

**[0058]** Medida a 23 °C y 50 % de HR usando un medidor del impacto de películas "ITF-60" fabricado por Tosoku Seimitsu Kogyo, Co., Ltd. (dardo de impacto: extremo de punta esférica de 1/2 pulgadas (1,25 mm) de diámetro).

(5) Propiedad de barrera al oxígeno (permeabilidad al oxígeno) ( $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm})$ )

**[0059]** Medida según ASTM D3985 a 23 °C, una humedad relativa del 60 % (película dentro) y una humedad relativa ambiente del 50 % usando un medidor de permeabilidad al oxígeno "OX-TRAN 10/50A" fabricado por Modern Controls, Inc.

(6) Propiedad de barrera al combustible (cantidad de permeación de combustible)

**[0060]** Se superpusieron dos trozos de películas de 12 cm x 15 cm la una sobre la otra y luego se termosellaron en tres lados con una anchura de sellado de 10 mm para formar una bolsa. Después de llenar con 60 g de combustible (isooctano/tolueno/etanol = 45/45/10 en volumen), el lado abierto de la bolsa se termoselló con una anchura de sellado de 10 mm. La bolsa llena de combustible se dejó reposar en una cámara termohigrostática tipo resistente a las explosiones en condiciones de 28 °C/65 % de HR durante 10 días.

El peso de la bolsa llena de combustible se midió antes y después del reposo de 10 días. La cantidad de permeación de combustible ( $\text{g/día}$ ) se determinó a partir de la pérdida de peso.

(7) Viscosidad relativa

**[0061]** Se disolvió un gramo pesado con exactitud de una muestra en 100  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico al 96 % a 20 a 30 °C con agitación. Inmediatamente después de completarse la disolución, se dispusieron 5  $\text{cm}^3$  de la disolución en un viscosímetro Canon Fenske, y el viscosímetro se dejó reposar en una cámara termostática mantenida a  $25 \pm 0,03$  °C durante 10 min. Entonces se midió un tiempo de goteo (t) de la disolución. También se midió un tiempo de goteo ( $t_0$ ) del ácido sulfúrico al 96 %. La viscosidad relativa se calculó a partir de la medida t y según la siguiente fórmula:

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

EJEMPLO 1

**[0062]** Se preparó una composición mixta que contenía 45 % en peso de poli-m-xililenadipamida (resina de poliamida I) y 55 % en peso de nailon-12. Poli-m-xililenadipamida

**[0063]** "MX Nylon S6001" fabricada por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., una resina de poliamida producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico.

Viscosidad relativa: 2,1  
Contenido de agua: 0,03 % en peso  
Concentración de amino terminal: 30  $\mu\text{eq/g}$   
Concentración de carboxilo terminal: 75  $\mu\text{eq/g}$

Nailon-12

**[0064]**

"UBE 3030XA" fabricado por UBE Industries, Ltd.  
Concentración de amino terminal: 22  $\mu\text{eq/g}$   
Concentración de carboxilo terminal: 51  $\mu\text{eq/g}$   
Viscosidad relativa: 2,2

**[0065]** Se mezclaron en seco la composición mixta (100 partes en peso) y 0,7 partes en peso de un compuesto de

policarbodiimida alifática (compuesto de policarbodiimida I, "Carbodilite LA-1" fabricado por Nisshinbo Industries, Inc.) para preparar una composición de resina termoplástica. Entonces, la composición de resina termoplástica se alimentó a una prensa extrusora de doble husillo mediante un alimentador dosificador a una velocidad de alimentación de 6 kg/h. La prensa extrusora de doble husillo se montó con husillo de tipo amasado fuerte que tenía un diámetro del cilindro de 37 mm y una zona de retención compuesta por elementos de husillo inversos. La composición de resina termoplástica se amasó en estado fundido a una temperatura del cilindro de 270 °C y una velocidad de giro del husillo de 100 rpm, y se extruyó en hebras fundidas, que luego se enfriaron con un aire de refrigeración, solidificaron y sedimentaron para producir pellas de la composición de resina termoplástica I.

- 10 **[0066]** Usando un aparato de producción para película multi-capa compuesto por dos prensas extrusoras, bloques de alimentación, boquillas en T, rodillos de enfriamiento, bobinadora receptora, etc., la composición de resina termoplástica I se extruyó de una primera prensa extrusora mientras que se co-extruía el nailon-12 mencionado anteriormente de una segunda prensa extrusora, para producir una película multi-capa de 2 capas del tipo 2 que tiene una estructura en capas de capa de composición de resina termoplástica (100 µm)/capa de nailon-12 (100 µm).
- 15 Los resultados de evaluación de la película multi-capa obtenida se muestran en la Tabla 1.

#### EJEMPLO 2

- [0067]** Se produjo una película multi-capa del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una composición de resina de poliamida que contenía 60 % en peso de la resina de poliamida I, 40 % en peso de nailon-12 y 1 parte en peso del compuesto de policarbodiimida I por 100 partes en peso de la composición mixta de la resina de poliamida I y el nailon-12. Los resultados de evaluación de la película multi-capa obtenida se muestran en la Tabla 1.

#### 25 EJEMPLO 3

- [0068]** Se produjo una película multi-capa del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó nailon-11 ("Rilsan BESVOA FDA" fabricado por Atofina, concentración de amino terminal: 10 µeq/g, concentración de carboxilo terminal: 143 µeq/g, viscosidad relativa: 2,3) en lugar de nailon-12. Los resultados de evaluación de la película multi-capa obtenida se muestran en la Tabla 1.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1

- [0069]** La resina de poliamida I se alimentó en una prensa extrusora de doble husillo de boquilla en T (diámetro del cilindro: 20 mm) mediante una alimentadora dosificadora a una velocidad de alimentación de 1,2 kg/h. Después de amasar el fundido a una temperatura del cilindro de 260 °C y una velocidad de giro del husillo de 80 rpm, la resina de poliamida I se extruyó en forma de película a través de la boquilla en T. La película extruida se solidificó por un rodillo de refrigeración a 70 °C mientras que se recibía a una velocidad de 2,7 m/min, para producir una película mono-capa con un espesor de 100 µm. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 1.

#### 40 EJEMPLO COMPARATIVO 2

- [0070]** Se produjo una película mono-capa del mismo modo que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó solo nailon-12 en lugar de la resina de poliamida I. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 1.

#### 45 EJEMPLO COMPARATIVO 3

- [0071]** Una película multi-capa de 2 capas del tipo 2 que tiene una estructura en capas de capa de resina de poliamida I (100 µm)/capa de nailon-12 (100 µm) del mismo modo como en el Ejemplo 1, excepto co-extruyendo la resina de poliamida I de la primera prensa extrusora y nailon-12 de la segunda prensa extrusora. Los resultados de evaluación de la película multi-capa obtenida se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

|                                                                       | Ejemplos |     |     | Ejemplos Comparativos |      |   |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|-----|-----|-----------------------|------|---|
|                                                                       | 1        | 2   | 3   | 1                     | 2    | 3 |
| Adhesividad                                                           | A        | A   | A   | -                     | -    | C |
| Transmitancia total de la luz (%)                                     | 80       | 80  | 80  | 90                    | 90   | - |
| Valor de turbidez (%)                                                 | 37       | 35  | 33  | 1                     | 2    | - |
| Resistencia a la rotura (kgf/mm <sup>2</sup> )                        | 6        | 5   | 5   | 8                     | 9    | - |
| Alargamiento en el punto de rotura (%)                                | 400      | 250 | 200 | 3                     | 570  | - |
| Módulo elástico (kgf/mm <sup>2</sup> )                                | 110      | 140 | 120 | 320                   | 80   | - |
| Resistencia a la punción por impacto (kgf·cm)                         | 36       | 25  | 31  | 1                     | > 60 | - |
| Permeabilidad al oxígeno (cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·día·atm)) | 7        | 4   | 8   | 0,9                   | 240  | - |
| Cantidad de permeación de combustible (g/día)                         | 0,7      | 0,4 | 0,8 | 0,05                  | 1,4  | - |

- [0072]** El cuerpo laminado de la presente invención es excelente en la propiedad de barrera, resistencia al pelado

y propiedades mecánicas tales como resistencia, resistencia al impacto y alargamiento, particularmente en la propiedad de barrera a combustibles que contienen alcohol, y se usa adecuadamente en la producción de diversos artículos moldeados para su uso en un sistema de combustible tal como recipientes, tubos y partes para combustible.

5

# REIVINDICACIONES

1. Un cuerpo laminado que comprende  
una capa de resina termoplástica (I) y  
5 una capa de resina de poliamida (II) que está fabricada de nailon-11 y/o nailon-12, comprendiendo la capa de resina termoplástica (I) 100 partes en peso de una composición de resina de poliamida (A) y de 0,1 a 10 partes en peso de un compuesto de carbodiimida (B) que tiene dos o más grupos carbodiimida, comprendiendo la composición de resina de poliamida (A)  
10 una resina de poliamida (a-1) que está constituida por unidades de diamina 70 mol % o más de las cuales se derivan de m-xililendiamina y unidades de ácido dicarboxílico 70 mol % o más de las cuales se derivan de un ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> alifático lineal y un nailon-12 y/o nailon-11 (a-2), en una cantidad del 35 al 65 % en peso del componente (a-1) y del 65 al 35 % en peso del componente (a-2),  
15 cada uno basado en el peso total de los componentes (a-1) y (a-2), en el que el nailon-11 se produce por polimerización de ácido 11-aminoundecanoico o lactama undecanoica, y el nailon-12 se produce por polimerización de ácido 12-aminodecanoico o lactama dodecanoica.
2. El cuerpo laminado según la reivindicación 1, en el que el 30 mol % o menos (no incluyendo cero) de las  
20 unidades de ácido dicarboxílico se derivan de ácido isoftálico.
3. El cuerpo laminado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de carbodiimida (B) es un compuesto de policarbodiimida alifático o alicíclico.
- 25 4. Un método para la preparación del cuerpo laminado según la reivindicación 1, en el que la capa de resina termoplástica (I) y la capa de resina de poliamida (II) se laminan por un método de co-extrusión.
5. Un tubo para combustible que comprende el cuerpo laminado como se define en la reivindicación 1.
- 30 6. El tubo para combustible según la reivindicación 5, en el que la capa de resina de poliamida (II) forma la capa más interna del tubo para combustible.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden  
5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- JP 2175757 A [0004]
- JP 11343408 A [0004]
- EP 1886810 A1 [0005]

10