

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 868**

51 Int. Cl.:

F16L 11/04 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006 E 06127073 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 1942296**

54 Título: **Conducto hidráulico, en particular conducto de embrague y procedimiento para su fabricación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2015

73 Titular/es:

**EMS-CHEMIE AG (100.0%)
VIA INNOVATIVA 1
7013 DOMAT-EMS, CH**

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, BOTHO;
SCHWITTER, PAUL;
CAVIEZEL, HEINZ y
EMERSCHITZ, THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 533 868 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

Conducto hidráulico, en particular conducto de embrague y procedimiento para su fabricación.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a conductos hidráulicos, en particular conductos de embrague, a base de polímeros termoplásticos para vehículos, así como a procedimientos para su fabricación.

10 Estado de la técnica

La presente invención se refiere por tanto a tubos de plástico o conductos, cuya pared está constituida por una o varias capas. Los tubos de plástico de poliamida son ya desde hace tiempo estado de la técnica y se usan de manera muy variada por ejemplo para conductos del freno, hidráulicos, de combustible, de refrigeración, neumáticos (véase la norma DIN 73378: "Rohre aus Polyamid für Krafffahrzeuge").

Los tubos o conductos de plástico usados en la construcción de automóviles deben cumplir una pluralidad de requerimientos. Para el caso de un embrague hidráulico puede describirse su modo de funcionamiento de la siguiente manera.

Los componentes individuales de sistemas hidráulicos son: depósito con líquido hidráulico, pedal de embrague, cilindro maestro, conducto hidráulico, cilindro receptor y dispositivo de desembrague, siendo la enumeración de estos componentes únicamente a modo de ejemplo y pudiéndose agregar dependiendo del fabricante otros componentes distintos tales como válvulas magnéticas, depósitos, bombas de recirculación. Tras accionar el pedal de embrague se genera a través del cilindro maestro una presión en el sistema que se transfiere a través del conducto hidráulico al cilindro receptor. Como medio de transferencia sirve a este respecto el líquido hidráulico que se encuentra por un lado en el conducto y por otro lado en el depósito de reserva de líquido hidráulico. La fuerza se transfiere por el cilindro receptor al dispositivo de desembrague, de manera que se separa el engranaje del motor.

Para garantizar un funcionamiento correcto del embrague deben cumplirse por el conducto hidráulico entre otras cosas los siguientes requerimientos: una resistencia al reventón suficiente hasta 130 °C, una modificación de volumen lo más baja posible por el intervalo de temperatura de -40 °C a +120 °C y una permeación de agua desde el exterior hacia el líquido hidráulico inferior a del 2 % al 3 %, ninguna reacción de desintegración con el líquido hidráulico, una alta estabilidad frente a la temperatura así como resistencia al impacto en frío hasta -40 °C. Por poco tiempo, el conducto hidráulico debe resistir temperaturas de entorno de hasta 150 °C. Es especialmente desventajoso para el modo de funcionamiento correcto de un embrague hidráulico una absorción de agua demasiado alta del líquido hidráulico, lo que a temperaturas por encima de 100 °C conduce a la formación de espuma del medio hidráulico, y una modificación del volumen demasiado grande del conducto, de manera que se alarga el recorrido del embrague.

Hasta ahora se configuran los conductos hidráulicos habitualmente como conductos de acero galvanizados que con ayuda de abrazaderas o similares se fijan a las paredes de camiones, en particular trampillas elevadoras, o que se usan en el área de turismos como conducto de embrague. Los tubos metálicos tienen muchas de las propiedades anteriormente deseadas. Sin embargo, la fabricación de estos tubos metálicos es muy costosa. Además es desventajoso en tubos de acero, por ejemplo, su peso y una mala estabilidad frente a la corrosión. Debido a la alta rigidez se dificulta además el rápido montaje de estos tubos.

Los tubos o conductos hidráulicos se encuentran en general además en un entorno agresivo, en el que estos tubos están expuestos al ataque químico de soluciones de sales minerales y del líquido transportado en los mismos y a este respecto, tal como se ha mencionado anteriormente, deben resistir altas presiones por un amplio intervalo de temperatura de por ejemplo -40 °C a + 120 °C. Los medios usados en los tubos o conductos hidráulicos para la transmisión de fuerza deben cumplir una función de seguridad, tal como por ejemplo en caso de frenado. Los líquidos hidráulicos son, por tanto, objeto de muchas normas internacionales tales como por ejemplo SAE J1703, FMVSS 116, ISO 4925. Las características descritas en la norma FMVSS 116 han adquirido en los EE.UU. incluso fuerza de ley y se consideran determinantes a nivel mundial. Por el Departamento de Transporte (*Department of Transportation*, DOT) se definieron distintas clases de calidad con respecto a las propiedades importantes. Los líquidos de glicóler son los líquidos hidráulicos y de frenado usados en este caso con más frecuencia. A este respecto se trata principalmente de monoéteres de polietilenglicoles inferiores. Con estos componentes pueden prepararse líquidos hidráulicos o de frenado que corresponden a los requerimientos de DOT3 o DOT4. Es desventajoso que absorban agua de manera relativamente rápida debido a las propiedades higroscópicas y debido a ello se reduzca el punto de ebullición.

Para que exista una flexibilidad suficiente para el montaje de los tubos o conductos hidráulicos o para que puedan compensarse distintos movimientos del motor y engranaje, se usan elementos móviles para el conducto hidráulico.

65

- 5 Para posibilitar un procedimiento de producción más sencillo se desarrollan, tal como ya se ha mencionado, conductos hidráulicos a base de termoplásticos. Según esto se usan poliamidas convencionales que además de estabilizadores térmicos y UV, colorantes y coadyuvantes de procesamiento no contienen otras modificaciones (véase la norma DIN 73378 anteriormente indicada). Estos monoconductos tienen el inconveniente de que por un lado permiten una permeación de agua relativamente alta desde el exterior hacia el interior y por otro lado presentan en el intervalo de -40 °C a +120 °C una modificación de volumen alta. Para la reducción de la modificación de volumen pueden tener tales tubos de termoplástico también elementos de refuerzo (véase por ejemplo el documento US-A-2.614.058).
- 10 Hasta ahora no ha dado buen resultado reemplazar completamente el conducto de embrague de metal por un conducto de embrague de plástico. En particular en caso de conductos de embrague o conductos de presión que sean más largos de 70 - 100 cm, las soluciones de plástico no pueden competir desde el punto de vista técnico contra los conductos de metal.
- 15 Así se sabe para las poliamidas parcialmente cristalinas usadas respectivamente que éstas presentan un recorrido del módulo de cizallamiento dinámico G' en forma de S de manera invertida, registrado por encima de la temperatura T, con fuerte extensión. Este recorrido es ya un indicio de la pérdida inminente de la estabilidad de forma con aumento sucesivo de la temperatura. Se refuerza la reducción de la estabilidad de forma con influencia de fuerzas adicionales, tales como por ejemplo presión. La resistencia mecánica insuficiente que resulta de esto conduce en particular en aplicaciones de alta temperatura hasta 150 °C a que la pieza moldeada pierda estabilidad dimensional.
- 20 En el caso de aplicaciones, donde adicionalmente a la temperatura actúa aún una presión sobre la pieza moldeada, por ejemplo para las aplicaciones hidráulicas y neumáticas relevantes en este caso, existe el riesgo de que la pieza moldeada se ensanche poco a poco o también sólo temporalmente bajo presión elevada.
- 25 El ensanchamiento conduce a que el radio del conducto de embrague aumente en algunos tantos por cientos. Este aumento mínimo es ya suficiente para que el punto de presión en el conducto de embrague se desplace de manera perceptible. A partir de este ensanchamiento puede obtenerse como resultado un fallo total del sistema de embrague, dado que ya no tiene lugar una transmisión de fuerza desde el transmisor de embrague hacia el receptor de embrague a través del conducto de embrague. Por este motivo están limitados actualmente los conductos de embrague de plástico hasta una longitud de 0,70 m. Las dimensiones más grandes se cubren mediante conductos de embrague de metal con/sin elemento de caucho.
- 30 Los siguientes documentos del estado de la técnica servirán a modo de ejemplo para explicar el antecedente tecnológico general de la invención descrita en cuestión:
- 35 en el documento DE 199 39 689 C2 se reivindica por ejemplo un conducto de embrague de tres capas con una capa central enrollada por hilo de poliéster. La capa interior y exterior pueden estar fabricadas de poliamida, mencionándose PA11 y PA12. De la descripción no se deduce en qué modo influye la capa de refuerzo en el aumento de volumen con carga de presión.
- 40 En el documento DE 199 51 947 A1 se da a conocer un conducto de embrague parcialmente ondulado, sin indicación de una composición polimérica específica.
- 45 En el documento WO 2006/037615 se describen poliamidas semicristalinas flexibles y su uso como conductos en la construcción de automóviles. En particular se describen copoliamidas específicas de forma general PA X.Y/Z, en la que X es una diamina, Y es un diácido y Z es una lactama o un ácido aminocarboxílico, que se usan todos como materiales de partida en la copolimerización. El componente Z es necesario para la reducción de la cristalinidad del material y los agentes mejoradores de la resistencia al impacto usados en los ejemplos están siempre parcialmente reticulados entre otras cosas mediante introducción mezclando de correspondientes coadyuvantes de reticulación.
- 50 El conducto de embrague descrito en el documento DE 102 04 395 presenta al menos una capa de una masa moldeable de poliamida que contiene cargas en nanoescala. Como posible material de poliamida básico para una capa de este tipo se indica una pluralidad de sistemas de poliamida, sin embargo los ejemplos se limitan a poliamida 12.
- 55 En el documento DE 103 35 889 se indica un conducto de embrague con una determinada extensión de volumen y una absorción de agua definida de poliamida 12 (PA12). Se fabrica un conducto de este tipo a partir de la siguiente composición polimérica:
- 60 • poliamida 12 con MVR < 100 ml /10 min (275 °C/5 kg)
- poliestireno sindiotáctico
- copolímero de injerto de poliestireno sindiotáctico (injerto de MAH)
- 65 • cargas inorgánicas.

Con respecto al estado de la técnica debe poder fabricarse a partir de la composición reivindicada un conducto de embrague con aumento de volumen reducido con carga de 3,0 MPa (30 bar) también a temperatura más alta.

5 En el documento DE 10 2004 054 390 se describe un conducto de embrague, fabricado a partir de una composición polimérica que contiene

- el 40 - 95 % de una poliamida parcialmente cristalina, en particular documentada a modo de ejemplo mediante PA6, PA 12, PA612
- 10 • el 4 - 55 % de un compuesto tensioactivo (mediador de la compatibilidad a base de estireno)
- el 0,1- 55 % de un componente activo (compuesto amorfo, por ejemplo plástico amorfo con una $T_g > 120$ °C),

15 debiéndose cumplir determinados requerimientos con respecto a las presiones de reventón, tensiones de comparación y expansión térmica. El supuesto objetivo de la invención es proporcionar conductos de embrague de una composición polimérica a base de poliamidas parcialmente cristalinas, cuya relativa capacidad de expansión se reduce a temperatura más alta y que con ello están menos sujetas a la limitación de longitudes.

20 En la solicitud alemana DE 100 30 716 se describe además una combinación resistente al impacto de poliamida, modificador de la resistencia al impacto de copolímero de etileno-propileno y un terpolímero especial a base de compuestos olefínicos y acrílicos. Como poliamidas se indica una pluralidad de sistemas con la condición específica de que éstas tengan un exceso de grupos terminales amino con respecto a los grupos terminales carboxilo. En los ejemplos se indica exclusivamente una PA 612 de este tipo y se compara con el estado de la técnica. La descripción y las reivindicaciones dependientes mencionan entre otras cosas también la aplicación "conducto hidráulico", sin embargo no se realizan otras indicaciones con respecto a la caracterización de conductos de embrague.

25 El documento GB 1241361 describe mezclas de polímeros termoplásticos que están compuestas de una poliamida y un copolímero de etileno, que está configurado como terpolímero de etileno con determinados monómeros de partida, describiéndose esta mezcla como especialmente flexible y resistente al impacto. En el contexto de una pluralidad de ejemplos se encuentra también uno en el que la poliamida es una poliamida 610. Entre otras cosas se indica que el material puede usarse para fabricar un conducto hidráulico.

30 El documento EP 1251148 describe un conducto hidráulico a base de poliamida, dándose a conocer la poliamida en mezcla con un componente de resistencia al impacto.

35 Descripción de la invención

La invención se basa según esto entre otras cosas en el objetivo de proponer un conducto hidráulico mejorado a base de una poliamida termoplástica. En particular, el conducto hidráulico debe ser adecuado para poder diseñar también longitudes más grandes, sin que a este respecto resulte una extensión de volumen total excesiva.

40 De manera inesperada se encontró ahora, esto tras una serie de ensayos, que los requerimientos de un conducto de embrague más largo, en particular para una longitud esencialmente superior a 0,7 m, tal como es esto necesario con frecuencia por ejemplo en el sector automovilístico para vehículos con dirección a la derecha, pueden cumplirse cuando el conducto hidráulico a base de polímeros termoplásticos está constituido al menos por una capa de una masa moldeable constituida de manera específica a base de poliamida. La masa moldeable de poliamida está constituida a, este respecto, por las siguientes partes constituyentes:

- 50 (A) del 45 - 97 % en peso de poliamida 610;
- (B) del 5 - 30 % en peso de poliamida y/o copoliamida amorfa y/o microcristalina, con una temperatura de transición vítrea por encima de 120 °C;
- 55 (C) del 2 - 20 % en peso de componente de resistencia al impacto en forma de un copolímero a base de etileno y/o propileno
- (D) del 1 - 10 % en peso de aditivos.

Esto con la condición de que la suma de los componentes A-D resulte el 100 % en peso.

60 Tal como se mostrará a continuación, los conductos hidráulicos de una masa moldeable de este tipo muestran valores significativamente mejorados, es decir esencialmente más bajos de la expansión de volumen no sólo a temperatura ambiente, sino en particular también a temperaturas elevadas de 80 °C, 100 °C y 120 °C, tal como son relevantes en la construcción de automóviles. De manera correspondiente se posibilita fabricar de manera inesperada, conductos más largos, sin embargo es igualmente posible poder realizar éstos con pared delgada, en particular en el uso como conductos de embrague.

De manera preferente a este respecto, la poliamida 610 está completamente no reticulada. Igualmente, el componente de resistencia al impacto está no reticulado de manera preferente.

5 De acuerdo con la invención se encuentra un mínimo de componente B, concretamente se encuentra el componente B en una proporción del 5-30 % en peso, preferentemente en una proporción del 5-20 % en peso.

10 Tal como se explicó anteriormente, el conducto hidráulico puede ser un conducto de varias capas. Con otras palabras puede tratarse de un conducto de varias capas, en el que al menos una de las capas está formada de la masa moldeable definida anteriormente. Un conducto de varias capas de este tipo puede fabricarse por ejemplo en un proceso de coextrusión. Al menos una de las otras capas es, normalmente en el caso de un conducto de varias capas, una capa de barrera, por ejemplo de PP.

15 Con respecto a los conductos de varias capas se prefieren conductos de 2 o 3 capas. En particular se usa además de la capa de poliamida descrita como al menos otra capa una denominada capa de barrera, de manera preferente una barrera al agua que reduce la difusión de agua en el líquido hidráulico. La capa de barrera puede formarse de las masas moldeables a base de los siguientes sistemas:

20 polímeros inertes, estables frente al hinchamiento tales como por ejemplo homo- o copoliolefinas halogenadas o no halogenadas, sus mezclas o combinaciones. Se prefieren además de las homopoliolefinas, las copoliolefinas del etileno o propileno con otras alfa-olefinas. Son adecuadas poliolefinas y copoliolefinas cloradas, especialmente también fluoradas y también poli(cloruro de vinilo). En particular son adecuados por ejemplo sistemas tal como se describen en el documento EP-A-0 436 923. El contenido de divulgación de este documento se incluye con respecto a la capa de barrera expresamente en el contenido de divulgación de esta solicitud.

25 Además son posibles, e igualmente incluidos con respecto a esto en el contenido de divulgación de esta solicitud, sistemas tal como se describen en el documento EP-A-0 670 774. El poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) descrito allí dispone tanto de una excelente estabilidad a alta temperatura y frente a la hidrólisis como de propiedades de barrera excelentes contra agentes químicos, en particular contra tanto hidrocarburos puros como alcohol o sus mezclas. Una capa intermedia que contiene PVDF o su copolímero o su combinación o mezcla muestra además la adherencia necesaria a tanto una capa externa eventualmente existente como a una capa interna eventualmente existente. Una capa intermedia de este tipo o capa de barrera puede contener el PVDF o sus copolímeros en todas las proporciones en peso, prefiriéndose proporciones inferiores a 70 y prefiriéndose especialmente aquéllas inferiores a 50.

35 Otros sistemas se han descrito en el documento EP-A-659 534 así como en el documento EP-A-659 535, y también sus contenidos de divulgación se incluyen con respecto a las posibles capas de barrera expresamente en el contenido de divulgación de la presente solicitud: los sistemas allí descritos son polímeros inertes, estables frente al hinchamiento para una capa interna concretamente homo- o copoliolefinas halogenadas o no halogenadas, sus mezclas o combinaciones. Se prefieren además de las homopoliolefinas, las copoliolefinas del etileno o propileno con otras alfa-olefinas. Se describen además poliolefinas y copoliolefinas cloradas, especialmente también fluoradas y también poli(cloruro de vinilo) así como combinaciones de poliolefinas y elastómeros reticulados o parcialmente reticulados. Para conductos de dos capas pueden llevar las propias homo- o copoliolefinas grupos reactivos que se vuelven compatibles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante injerto con ácidos alfa-insaturados o sus derivados o mediante comonómeros adecuados tales como por ejemplo ácidos acrílicos o metacrílicos o sus derivados. Otros polímeros inertes, estables frente al hinchamiento para la capa interna son homo- o copoliolefinas halogenadas o no halogenadas, sus mezclas o combinaciones. Se prefieren a este respecto además de las homopoliolefinas las copoliolefinas del etileno o propileno con otras alfa-olefinas. Son adecuadas poliolefinas y copoliolefinas cloradas, especialmente también fluoradas y también poli(cloruro de vinilo). Son especialmente ventajosas también combinaciones de poliolefinas y elastómeros reticulados o parcialmente reticulados. Para conductos de dos capas debían llevar las propias homo- o copoliolefinas grupos reactivos, que se vuelven compatibles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante injerto con ácidos alfa-insaturados o sus derivados o mediante comonómeros adecuados tales como por ejemplo ácidos acrílicos o metacrílicos o sus derivados. Una capa interna de este tipo está compuesta preferentemente de polímeros del grupo ETFE, PTFE, PVDF, PPS, PPE, POM, EVOH, PBT, EVA y sus combinaciones.

50 Además se indican sistemas de acuerdo con el documento EP-A-0 754 898, cuyo contenido de divulgación se incluye igualmente. El polietileno reticulado allí descrito presenta una estabilidad frente a grietas por tensión extraordinariamente alta frente a ácidos agresivos, como también frente a bases. Además, el polietileno allí descrito con alta densidad (HDPE) actúa como excelente barrera al agua, de modo que una capa externa de poliamida estable frente a presión de reventón se protege, de acuerdo con la estructura anterior, bien frente a la acción destructora del agua. Por motivos técnicos de procesamiento se prefiere a este respecto un PE reticulado con silano a otros sistemas tales como PE reticulado con peróxido o radiación.

65 Además se remite a sistemas de acuerdo con el documento EP-A-1 362 890, cuyo contenido de divulgación se ha incluido igualmente. Una capa interna, tal como se describe allí, está compuesta de una masa moldeable de

5 elastómeros termoplásticos, de adherencia modificada con una fase de caucho que puede reticularse. Los elastómeros termoplásticos (TPE) se seleccionan del grupo de los materiales de TPE que están compuestos de elastómeros de poliolefina, es decir de los denominados tipos Santoprene, que contienen un copolímero de poliolefina termoplástico, en particular polipropileno, que está preparado con un copolímero de bloque de
 10 estireno/dieno conjugado/estireno y/o sus derivados halogenados, al menos un material elástico como el caucho que puede reticularse, funcionalizado del grupo de los cauchos olefinicos que pueden estar no reticulados, parcialmente o completamente reticulados, de los acrilatos y de las siliconas, y un agente mediador de la compatibilidad de poliamida, de los materiales de TPE del tipo de cauchos vulcanizados de manera dinámica en una matriz polimérica, de los elastómeros de poliestireno termoplásticos (TPE-S) o compuestos de elastómeros de copolímeros de
 15 estireno, de los elastómeros de cloro termoplásticos, de los elastómeros de poliéster, de los elastómeros de poliamida, de los elastómeros termoplásticos a base de flúor, de los elastómeros de poliuretano termoplásticos.

15 Por último se remite con respecto a posibles capas de barrera al documento EP-A-1 596 113, igualmente incluyéndose en conjunto el contenido de divulgación con respecto a esto. En particular, una forma de realización preferente allí descrita de acuerdo con el párrafo 0119 en el documento de patente, en el que se indica un HDPE injertado con organosilano y reticulado mediante absorción de agua como capa interna, y una capa intermedia compatible de una poliolefina injertada con anhídrido de ácido maleico. Si se usa polipropileno injertado, entonces éste tiene en comparación con el HDPE injertado el punto de fusión más alto.

20 De manera preferente se diseña la capa de barrera a ser posible con pared delgada para minimizar la expansión de volumen del conducto hidráulico.

25 De manera preferente, en el caso del conducto hidráulico se trata sin embargo de un monoconducto, es decir de un conducto que está constituido únicamente por una capa de la masa moldeable definida anteriormente, o también por varias capas de esta masa moldeable así definida, eventualmente en composición ligeramente modificada.

De manera preferente, el componente A dispone de una viscosidad en solución η_{rel} , medida en m-cresol, a del 0,5 % en peso y 20 °C, en el intervalo de 1,7 a 2,8, en particular de 1,9 a 2,5.

30 Como alternativa o adicionalmente, por su parte el componente B dispone de una viscosidad en solución η_{rel} , medida en m-cresol, a del 0,5 % en peso y 20 °C, en el intervalo de 1,4 a 2,0, en particular de 1,6 a 1,9.

Los valores indicados de η_{rel} se entienden según la norma DIN EN ISO 307.

35 De acuerdo con una forma de realización preferente del conducto hidráulico, el componente A de PA610 dispone de un exceso de grupos terminales amino. Se prefiere cuando una concentración de grupos terminales amino se encuentra entre 20 y 120 mmol/kg, en particular entre 20 y 70 mmol/kg.

40 Como alternativa o adicionalmente se prefiere que el componente B presente por su parte un exceso de grupos terminales amino, esto con una concentración de grupos terminales amino análoga.

45 Básicamente puede tratarse, tal como se ha indicado en la definición anterior, en el caso del componente B de una poliamida microcristalina o de una poliamida amorfa o de una mezcla de dos (o varias) de tales poliamidas (o igualmente de las correspondientes copoliamidas). Cuando se usa una poliamida o copoliamida microcristalina, entonces se prefiere que esta poliamida y/o copoliamida microcristalina presente una entalpía de fusión en el intervalo de 4-40 J/g, en particular en el intervalo de 4 a 25 J/g (medida con calorimetría de barrido diferencial, DSC). De manera preferente, en el caso de la poliamida/copoliamida microcristalina se trata de una poliamida que cuando se procesa sin otras partes constituyentes da como resultado piezas moldeadas transparentes.

50 De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso del componente B se trata de una poliamida y/o copoliamida microcristalina a base de una diamina cicloalifática y/o de una diamina con núcleo aromático (por ejemplo MXDA o PXDA). Se prefiere a este respecto que ésta esté constituida a base de diaminas cicloalifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos con 10 a 18 átomos de carbono, tratándose en el caso de la diamina cicloalifática de manera preferente de MACM y/o PACM y/o IPD (isoforondiamina) con o sin sustituyentes adicionales, y en el caso
 55 del componente B en total en particular preferentemente de una copoliamida del tipo MACM/PACM respectivamente con ácidos dicarboxílicos alifáticos con 10 a 18 átomos de carbono, tal como por ejemplo MACM12/PACM12, esto de manera preferente con una concentración de PACM mayor del 55 % en moles, en particular mayor del 70 % en moles. A este respecto MACM representa la denominación ISO bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, que puede obtenerse comercialmente con el nombre comercial 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano como Laromin tipo C260 (Nº CAS 6864-37-5). La cifra tras el término MACM representa respectivamente un ácido dicarboxílico lineal alifático (C12 por ejemplo DDS, ácido dodecandioico), con el que se polimeriza la diamina MACM. PACM representa la denominación ISO bis-(4-amino-ciclohexilo)-metano, que puede obtenerse comercialmente con el nombre comercial 4,4'-diaminodiclohexilmetano como tipo Dicykan (Nº CAS 1761-71-3).

65 Como alternativa o adicionalmente puede tratarse, tal como ya se ha explicado, en el caso del componente B de una poliamida y/o copoliamida amorfa, entonces de manera preferente con una entalpía de fusión inferior a 4 J/g (medida

con calorimetría de barrido diferencial, DSC). De manera preferente, el componente B dispone de una temperatura de transición vítrea superior a 140 °C y en particular preferentemente superior a 150 °C.

5 Otra forma de realización preferente se caracteriza por que el componente B es una poliamida y/o copoliamida amorfa a base de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas, se prefieren poliamidas amorfas del tipo MACMI/12, siendo el contenido de laurilactama en este caso preferentemente inferior al 35 % en moles, en particular inferior al 20 % en moles. A este respecto, I representa respectivamente ácido isoftálico.

10 En el caso del componente B puede tratarse, por tanto, de una poliamida a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos con 10 a 18 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6 a 36 átomos de C o una mezcla de tales homopoliamidas y/o copoliamidas, preferentemente a base de lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos, tratándose en el caso de los ácidos dicarboxílicos aromáticos por ejemplo de TPS (ácido tereftálico) y/o IPS (ácido isoftálico). La homopoliamida y/o copoliamida (transparente) puede ser ventajosamente una poliamida seleccionada del grupo: 6I6T, TMDT, 6I/MACMI/MACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 6I, poliamidas que contienen lactama tales como 15 12/PACMI, 12/MACMI, 12MACMT, 6/PACMT, 6/6I, 6/IPDT o una mezcla de las mismas. Otros sistemas posibles son: MACM12, MACM18 o PACM12, MACM12/PACMI2, MACM18/PACMIB, 6I/PACMI/PACMT o mezclas formadas de los mismos. La designación de las poliamidas se realiza de acuerdo con la norma ISO 1874-1. A este respecto, I representa respectivamente ácido isoftálico y T representa ácido tereftálico, TMD representa trimetilhexametilendiamina, IPD representa isoforondiamina.

20 Además es ventajoso y posible que en el caso de la homopoliamida y/o copoliamida se trate de una poliamida a base de al menos un ácido dicarboxílico y al menos de una diamina con un núcleo aromático, preferentemente a base de MXD (meta-xililendiamina), pudiendo ser el ácido dicarboxílico aromático y/o alifático, y tratándose por ejemplo preferentemente de 6I/MXDI.

25 De acuerdo con otra forma de realización preferente, un conducto hidráulico de este tipo está caracterizado por que el componente C es un copolímero de etileno- α -olefina, en particular preferentemente un elastómero de EP y/o EPDM (caucho de etileno-propileno o caucho de etileno-propileno-dieno). Así puede tratarse por ejemplo de un elastómero que se basa en un copolímero de etileno- α -olefina C₃₋₁₂ con del 20 % al 96 %, preferentemente del 25 % 30 al 85 % en peso de etileno, tratándose en particular preferentemente en el caso de la α -olefina C₃₋₁₂ de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno y tratándose en particular preferentemente en el caso del componente C de caucho de etileno-propileno y/o LLDPE y/o VLDPE.

35 Como alternativa o adicionalmente (por ejemplo en mezcla) puede tratarse en el caso de C de un terpolímero a base de etileno- α -olefina C₃₋₁₂ con un dieno no conjugado, conteniendo éste de manera preferente del 25 % al 85 % en peso de etileno y hasta como máximo en el intervalo del 10 % en peso de un dieno no conjugado, tratándose en particular preferentemente en el caso de la α -olefina C₃₋₁₂ de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno y/o seleccionándose el dieno no conjugado 40 preferentemente del grupo biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1,4, dicitropentadieno y/o en particular 5-etilidennorborneno.

Se tienen en cuenta para el componente C además también copolímeros de acrilato de etileno.

45 Otras posibles formas para el componente C son los copolímeros de etileno-butileno o mezclas (combinaciones) que contienen sistemas de este tipo.

De manera preferente, el componente C dispone de grupos anhídrido de ácido, que se incorporan mediante reacción 50 térmica o radicalaria del polímero de cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración que es suficiente para una buena unión a la poliamida, usándose de manera preferente para ello reactivos seleccionados del siguiente grupo: ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo, ácido fumárico, ácido aconítico y/o anhídrido de ácido itacónico. Preferentemente se injerta del 0,1 % al 4,0 % en peso de un anhídrido insaturado en el componente de resistencia al impacto C o el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor se injerta junto con otro monómero insaturado.

55 Generalmente, el grado de injerto se encuentra de manera preferente en un intervalo del 0,1-1,0 %, en particular preferentemente en un intervalo del 0,3-0,7 %.

60 También es posible como componente C una mezcla de un copolímero de etileno-propileno y un copolímero de etileno-butileno, esto con un grado de injerto de anhídrido de ácido maleico (grado de injerto de MAH) en el intervalo del 0,3-0,7 %.

Los posibles sistemas anteriormente indicados para el componente pueden usarse también en mezclas.

65 Con respecto a los aditivos en el componente D se menciona que éstos pueden seleccionarse del siguiente grupo:

estabilizadores tales como estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, captadores de radicales, agentes de estabilización, colorantes, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, polímeros adicionales, cargas y/o sustancias funcionales en nanoescala, agentes de deslizamiento, pigmentos, aditivos ignífugos, agentes de refuerzo o combinaciones o mezclas de los mismos.

La composición mencionada anteriormente permite, tal como ya se ha explicado, conductos hidráulicos con una longitud superior a 0,7 m, de manera preferente superior a 1,0 m. Los conductos hidráulicos estructurados de esta manera disponen de manera preferente a temperatura ambiente de un aumento de volumen (expansión de volumen) normalizado con respecto a una longitud de 1 m a temperatura ambiente y 2,5 MPa (25 bar) inferior a $100 \text{ mm}^3/\text{m}$ y/o a 80 °C inferior a $350 \text{ mm}^3/\text{m}$, y/o a 120 °C inferior a $600 \text{ mm}^3/\text{m}$, en particular preferentemente inferior a $500 \text{ mm}^3/\text{m}$.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un conducto hidráulico, tal como se ha descrito anteriormente. El procedimiento está caracterizado en particular por que se disponen los componentes A-C en una mezcla (como mezcla de un granulado de los componentes individuales o como granulado de los componentes mezclados) y se procesan en un proceso de extrusión para dar un conducto, realizándose la extrusión de manera preferente a una temperatura de cilindro superior a 200 °C , de manera preferente en el intervalo de $220\text{-}280 \text{ °C}$.

Otras formas de realización preferentes de la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes.

Breve explicación de las figuras

La invención se explicará en más detalle a continuación por medio de ejemplos de realización en relación con la única figura. A este respecto muestra la figura 1 la extensión de volumen (expansión de volumen) como función de la temperatura a una presión de 2,5 MPa (25 bar) para un ejemplo según la invención y dos ejemplos comparativos.

Modo de realizar la invención

La presente divulgación se refiere a conductos de embrague o hidráulicos de una composición polimérica que contiene poliamida PA610, una poliamida amorfa y/o microcristalina así como un modificador de la resistencia al impacto a base de copolímeros de etileno y/o propileno. Los ejemplos de realización indicados a continuación servirán para demostrar la viabilidad de la invención y sirven para el sostenimiento de las reivindicaciones. Sin embargo éstos no deben usarse para la interpretación limitativa de las reivindicaciones.

Los conductos de embrague propuestos muestran una baja extensión de volumen con carga de presión, de modo que pueden realizarse conductos de embrague más largos (en particular más largos de 0,7 m). La baja extensión de volumen contribuye también a que se desplace menos fuertemente el punto de presión del pedal de embrague.

Los conductos de embrague convencionales poliméricos que se encuentran en el mercado se basan en gran parte en poliamida-12 y cumplen la baja extensión de volumen requerida con carga únicamente hasta una longitud de 0,7 m. Para el intercambio de los conductos de embrague metálicos requiere el mercado sin embargo también conductos más largos (por ejemplo para vehículos con dirección a la derecha).

A partir de una serie de ensayos ha resultado ahora que los requerimientos de un "conducto de embrague más largo" pueden conseguirse de la mejor manera mediante la siguiente composición polimérica:

(A) del 45 - 97 % en peso de poliamida 610

(B) del 5 - 30 % en peso de poliamida amorfa o microcristalina

(C) del 2 - 20 % en peso de copolímero a base de etileno y/o propileno

(D) del 1 - 10 % en peso de aditivos (estabilización, colorantes, agentes de nucleación, ...)

Los componentes A a D dan como resultado juntos el 100 %.

Con respecto al componente A se usa ventajosamente una PA610 con una viscosidad en solución η_{rel} , (medida en m-cresol, el 0,5 % en peso) en el intervalo de 1,7 a 2,8, en particular de 1,9 a 2,5. Se prefiere además un exceso de grupos terminales amino así como una concentración de grupos terminales amino entre 20 y 120 mmol/kg, en particular entre 20 y 70 mmol/kg.

La poliamida microcristalina (componente B) usada tiene una entalpía de fusión en el intervalo de 4 a 40 J/g, en particular en el intervalo de 4-25 J/g y da como resultado, procesada en solitario, piezas moldeadas transparentes debido a las cristalitas pequeñas finamente distribuidas (más pequeñas que la longitud de onda de la luz). De esto se diferencian las poliamidas amorfas cuya entalpía de fusión es inferior a 4 J/g. Para la invención son ventajosas aquellas poliamidas microcristalinas que se basan en diaminas cicloalifáticas, tales como por ejemplo MACM o

PACM. Los ejemplos de tales poliamidas son las copoliamidas PA MACMX/PACMY con X, Y independientemente entre sí entre 10 y 18 (de manera preferente X=Y), con una concentración de PACM superior al 55 % en moles, en particular superior al 70 % en moles. La viscosidad en solución de esta PA se encuentra en el intervalo de 1,4 a 2,0, preferentemente en el intervalo de 1,6 a 1,9. También en este componente de PA es ventajoso cuando predominan los grupos terminales amino.

Las poliamidas amorfas (componente B, alternativo) se basan igualmente en diaminas alifáticas y cicloalifáticas, sin embargo no muestran o muestran únicamente un calor de fusión mucho más bajo (medido por medio de DSC). Se prefieren PA amorfas de la composición MACMI/12, siendo el contenido de laurilactama preferentemente inferior al 35 % en moles, en particular inferior al 20 % en moles. La temperatura de transición vítrea se encuentra por encima de 120 °C, preferentemente por encima de 140 °C y en particular en el intervalo de 150 - 220 °C. La viscosidad en solución relativa de esta PA se encuentra en el intervalo de 1,4 a 2,0, preferentemente en el intervalo de 1,6 a 1,9. Otros ejemplos de poliamidas amorfas se han indicado anteriormente y no se tratarán en el presente documento otra vez.

Los copolímeros de etileno- α -olefina adecuados (componente C) son preferentemente elastómeros de EP y EPDM:

elastómeros de etileno- α -olefina: copolímeros de etileno- α -olefina C₃ a C₁₂ con del 20 % al 96 %, preferentemente del 25 % al 85 % en peso de etileno. Como α -olefina C₃ a C₁₂ se usa por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno. Ciertos ejemplos típicos de ello son caucho de etileno-propileno así como LLDPE y VLDPE.

Terpolímeros de etileno- α -olefina-dieno: terpolímeros de etileno- α -olefina C₃ a C₁₂-dieno no conjugado con del 20 % al 96 %, preferentemente del 25 % al 85 % en peso de etileno y hasta como máximo aproximadamente el 10 % en peso de un dieno no conjugado tal como biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1,4, dicitropentadieno, 1,5-ciclooctadieno, 5-vinil-2-norborneno o en particular 5-etilidennorborneno. Como α -olefina C₃ a C₁₂ son adecuados igualmente por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno.

La preparación de estos copolímeros o terpolímeros con ayuda de un catalizador Ziegler-Natta se conoce.

El componente C contiene grupos anhídrido de ácido, que se introducen de manera conocida mediante reacción térmica o radicalaria del polímero de cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración que es suficiente para una buena unión a la poliamida. Los reactivos adecuados son por ejemplo ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo, ácido fumárico, ácido aconítico o anhídrido de ácido itacónico. De esta manera están injertados preferentemente del 0,1 % al 4,0 % en peso de un anhídrido insaturado en el componente de resistencia al impacto C. Los grados de injerto preferentes son del 0,1 - 1 %, en particular se prefiere del 0,3 % al 0,7 %. De acuerdo con el estado de la técnica puede injertarse el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor también junto con otro monómero insaturado.

Ejemplos de modificadores de la resistencia al impacto que pueden obtenerse comercialmente:

- TAFMER MC201: combinación injertada con anhídrido de ácido maleico (~0,6 %) del 67 % de copolímero de EP (el 20 % en moles de propileno) + el 33 % de copolímero de EB (el 15 % en moles de buteno-1): Mitsui Chemicals, Japón.
- TAFMER MH5010: copolímero de etileno-butileno injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,6 %); Mitsui.
- TAFMER MH7010: copolímero de etileno-butileno injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,7 %); Mitsui.
- TAFMER MH7020: copolímero de EP injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,7 %), Mitsui.
- EXXELOR VA1801: copolímero de EP injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,7 %); Exxon Mobile Chemical, EE.UU.
- EXXELOR VA 1803: copolímero de EP, amorfo injertado con anhídrido de ácido maleico (0,5-0,9 %), Exxon.
- EXXELOR VA1810: copolímero de EP injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,5 %), Exxon
- EXXELOR MDEX 94-11: EPDM injertado con anhídrido de ácido maleico (0,7 %), Exxon.
- FUSABOND MN493D: copolímero de etileno-octeno injertado con anhídrido de ácido maleico (~0,5 %), DuPont, EE.UU.

También puede tenerse en cuenta un copolímero de etileno-acrilato, así ha de mencionarse por ejemplo

FUSABOND A EB560D (copolímero de etileno-acrilato de n-butilo injertado con anhídrido de ácido maleico ("alto").

Ejemplos:

- 5 La preparación de los compuestos se realiza en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30 (d= 30 mm, L/D= 38, carcasa 8) W&P-Coperion. Todos los componentes se dosificaron en la entrada (zona 1). Las masas moldeables se prepararon con un número de revoluciones de husillo de 150 - 200 RPM y temperaturas de cilindro en el intervalo de 240 a 300 °C con un caudal de 12 kg/h. Antes del procesamiento se secó el granulado a 100 °C durante 24 h.
- 10 A continuación se procesaron estas mezclas en una máquina para moldear por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 (Hydronica) para obtener las probetas necesarias, encontrándose las temperaturas de cilindro entre 220 a 280 °C y la temperatura del molde entre 20 y 80 °C. El número de revoluciones de husillo ascendía a de 150 a 400 RPM.
- 15 Fabricación de tubos:
- La fabricación de los tubos en la dimensión 9 x 2,5 mm se realizó en una instalación de extrusión de tubos Nokia-Maillefer, constituida por al menos una prensa extrusora, un molde de tubo, un dispositivo de calibración con tanque de vacío, así como un baño de enfriamiento y a continuación un dispositivo de descarga y corte.
- 20 Las masas moldeables de poliamida usadas se secan antes de la fabricación de tubos durante aproximadamente 8 h a 80 °C. El material secado previamente se transporta a través de un embudo a un husillo de 3 zonas, se funde a temperaturas de cilindro de 220 a 280 °C (temperatura de masa: de 240 a 280 °C) y se homogeneiza, y se descarga sobre un denominado molde de tubo. La preforma aún plástica se extrae por medio del dispositivo de descarga mediante una calibración (calibración de tubos), donde la preforma se moldea en el tanque de vacío (presión: de 0,01 a 0,09 MPa (de 0,1 a 0,9 bar)) en la calibración. A este respecto, el tubo conformado se enfría durante más o menos tiempo dependiendo de la velocidad de descarga (longitud del segmento de enfriamiento). Tras el enfriamiento deseado o el segmento de enfriamiento (temperatura del baño de enfriamiento: de 10 a 20 °C) se enrolla o se corta el tubo. La velocidad de descarga se encuentra entre 20-60 m/min. Las composiciones individuales están recopiladas en la tabla indicada a continuación.
- 25 En el ejemplo 5 se fabricó un tubo de 2 capas de la dimensión 9 x 2,5 mm con una capa interna (capa de barrera a base de PP) de espesor 0,2 mm y una capa externa de espesor 2,3 mm. La capa externa se basa, a este respecto, en la masa moldeable del ejemplo 2.
- 30 Se realizaron mediciones en los tubos o probetas fabricados a partir de esto, los resultados de éstas están recopilados igualmente en la tabla indicada a continuación.
- 35 Las mediciones se realizaron según las siguientes normas y en las siguientes probetas.
- 40 Módulo E de tracción: norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min; barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo AI, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C.
- 45 Resistencia a la rotura y alargamiento de rotura: norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 50 mm/min; barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo AI, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23 °C.
- Resistencia al impacto según Charpy: norma ISO 179/*eU; barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo 91, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 °C; * 1 = no instrumentado, 2 = instrumentado. Resistencia al impacto en probeta entallada según Charpy: norma ISO 179/*eA; barra para ensayos de tracción ISO, norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23 °C; * 1 = no instrumentado, 2 = instrumentado.
- 50 Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura fusión (T_m), entalpia de fusión (ΔH): norma ISO 11357-1/-2; granulado
- 55 La calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realizó con velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para la T_g se indica la temperatura del comienzo.
- Viscosidad relativa: norma DIN EN ISO 307, en solución de m-cresol al 0,5 % en peso, temperatura de 20 °C.
- 60 MVR: (*melt volume rate*, caudal volumétrico de fusión) según la norma ISO 1133 a 275 °C.
- Ensayo de resistencia al impacto en frío: oscilación del péndulo DIN según la norma DIN 73378/DIN 53453, ensayo de caída PSA según la norma D41 1235
- 65 Almacenamiento en DOT4: el comportamiento de difusión de los tubos se determina mediante determinación del contenido de agua en DOT4 tras un periodo de almacenamiento de 500 y 1000 horas a 23 °C de acuerdo con la

ES 2 533 868 T3

especificación de ensayo PV3315 (VW) así como 72 horas a 70 °C.

La estabilidad química de los tubos frente al líquido hidráulico DOT4 se determina de acuerdo con FTE-TL 082 punto 4.2. Para ello se rellenan las secciones de tubo con DOT4 y se cierran con uniones roscadas de latón. Tras un almacenamiento a 120 °C durante un periodo de 30 días se someten a ensayo las secciones de tubo y el líquido que se encuentra en el tubo para determinar modificaciones visibles.

Presión de reventón: realización de acuerdo con la norma DIN 53758 "Kurzzeit-Innendruckversuch an Hohlkörpern"

Tensión de comparación (σ): la tensión de comparación, un parámetro independiente de la dimensión para la evaluación de la resistencia a presión interna de una masa moldeable, se calcula según la norma DIN 73378 a partir de la fórmula σ [MPa] = $PB \cdot (d - s) / (20 s)$, en la que d = diámetro externo promedio en mm, s = espesor de pared mínimo en mm, PB = presión de reventón en MPa (bar).

Aumento de volumen (expansión de volumen): la medición del aumento de volumen se realizó a 2,5 MPa (25 bar) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6801 en tubos de 9 x 2,5 mm.

Si en la tabla no se indica lo contrario se usan las probetas para el ensayo de tracción en el estado seco. Para ello se almacenan las probetas tras el moldeo por inyección durante al menos 48 h a temperatura ambiente en entorno seco. Los tubos se acondicionan antes del ensayo.

Sistemas químicos usados:

Modificador de la resistencia al impacto: Tafmer MC201, Mitsui Chemicals, Japón
 PA610: poliamida-610 con $\eta_{rel} = 2,25$, grupos terminales NH_2 : 60 mmol/kg
 PA12: GRILAMID L25H, EMS-CHEMIE AG, Suiza
 PA MACMI/12: GRILAMID TR, EMS-CHEMIE AG, Suiza
 PA MACM12/PACM12: GRILAMID TR, EMS-CHEMIE AG, Suiza
 PP: Admer QB510E es un homopolímero de polipropileno injertado con MAH (~0,05 %), Mitsui Chemicals, Japón.

Ejemplo		1	2	3	Ejemplo comparativo 4	5	VB
PA610	% en peso	73,4	73,4	73,4	93,4	Material de capa externa del ejemplo 2	
PA MACM12/PACM12 (proporción en mol = 29:71), $T_m = 238$ °C	% en peso			20,0			
PA MACMI/12 (proporción en mol = 66:34), $T_g = 160$ °C	% en peso	20,0					
PA MACMI/12 (proporción en mol = 81:19), $T_g = 200$ °C	% en peso		20,0				
PA12 ($\eta_{rel} = 2,5$)	% en peso						98,9
Modificador de la resistencia al impacto	% en peso	5,0	5,0	5,0	5,0		0,0
Mezcla básica para coloración de negro y estabilización de H	% en peso	1,6	1,6	1,6	1,6		1,1
Viscosidad rel.		1,883	1,885	2,019	2,134		2,4
MVR (275 °C/21,6 kg)	cm ³ /10 min	200	140	140	42		18
Módulo E seco	MPa	2020	2080	2000	2160		1420
Módulo E acondicionado	MPa	1490	1640	1230	1070		1100
Resistencia a la rotura	%	50	46	48	48	50	

ES 2 533 868 T3

Alargamiento de rotura	%	190	65	135	190		>50
Resistencia al impacto Charpy new, 23 °C	kJ/m^2	Sin resultado	Sin resultado	Sin resultado	Sin resultado		Sin resultado
Resistencia al impacto en probeta entallada Charpy new, 23 °C	kJ/m^2	13	13	13	14		10
Resistencia al impacto en probeta entallada Charpy new, -30 °C	kJ/m^2	10	10	12	12		7
Capa de barrera		ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	0,2 mm de PP	ninguna
Aumento de volumen							
a TA/2,5 MPa (25 bar)	mm^3/m	74	68	65	81	52	121
a 80 °C/2,5 MPa (25 bar)	mm^3/m	258	209	224	315	200	514
a 100 °C/2,5 MPa (25 bar)	mm^3/m	342	295	278	406	271	636
a 120 °C/2,5 MPa (25 bar)	mm^3/m	447	379	373	524	362	826
Diferencia TA/120 °C 2,5 MPa (25 bar)	mm^3/m	373	311	308	443	310	705
Presión de reventón TA	MPa (bar)	>(30) >300	>(30) >300	>(30) >300	>(30) >300	>(30) >300	>(30) >300
Presión de reventón 120 °C	MPa (bar)	14,3 (143)	12,8 (128)	13,0 (130)	15,1 (151)	12,5 (125)	9,3 (93)
Tensión de comparación TA	MPa	>40	>40	>40	>40	>40	>40
Tensión de comparación 120 °C	MPa	18	17	17	20	16	12
Almacenamiento en DOT4							
Absorción de agua 23 °C/500 h/	%	0,52	0,54	0,66	0,69	0,35	0,56
Absorción de agua 23 °C/1000 h/	%	0,71	0,77	0,94	0,98	0,53	0,91
Absorción de agua 70 °C/72 h/	%	1,87	2,12	2,34	2,30	1,60	2,27
Aspecto de tubos 120 °C/30 días		k.V.	k.V.	k.V.	k.V.	k.V.	k.V.
Impacto en frío DIN	%	0	0	0	0	0	0

Impacto en frío PSA 200 g	%	0	0	0	0	0	0
---------------------------	---	---	---	---	---	---	---

k.V.: ninguna modificación en las secciones de tubo

5 Tabla: composiciones de los ejemplos 1-3 y 5 según la invención y de los ejemplos comparativos 4 y VB así como resultados de las mediciones realizadas en los mismos.

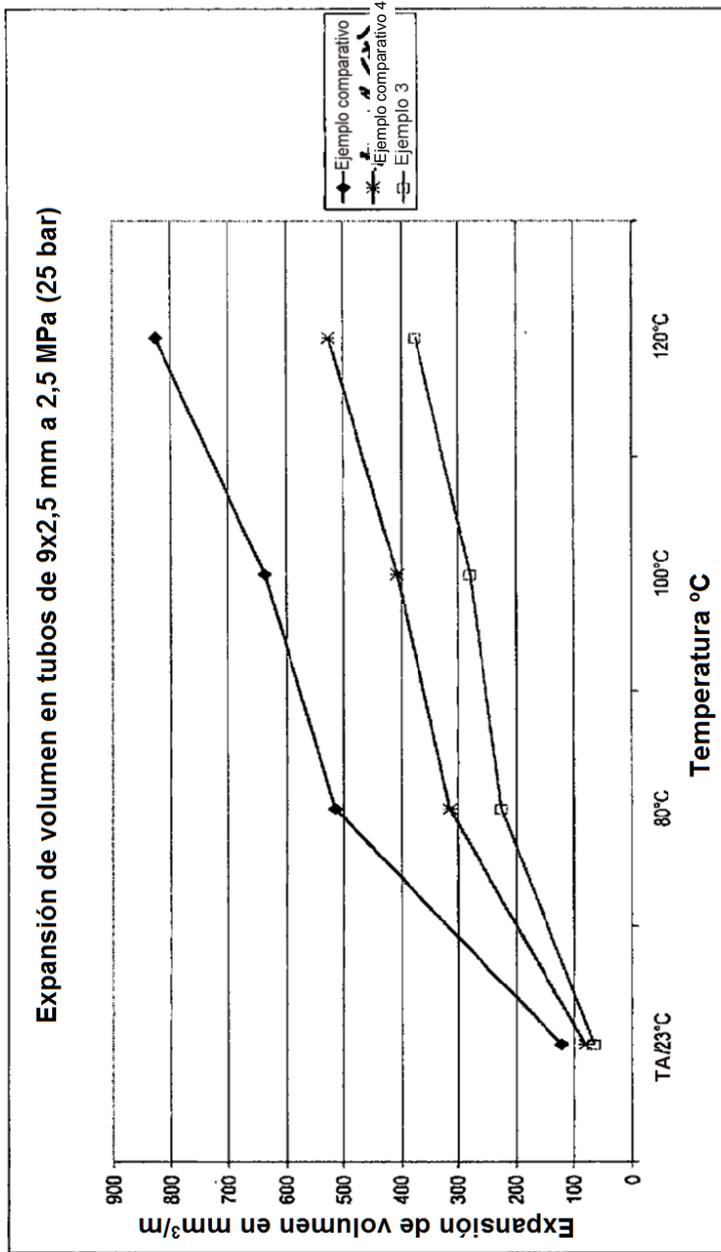
10 De la tabla así como en particular de la figura adjunta se vuelve evidente que la masa moldeable propuesta de hecho conduce a conductos hidráulicos que presentan un comportamiento inesperadamente mejorado con respecto a la expansión de volumen. Esto es relevante en particular no sólo a temperatura ambiente sino muy especialmente a temperatura elevada, tal como en las condiciones existentes habitualmente en el área de automóvil. De manera correspondiente pudo constatararse que en efecto se presenta la acción de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Conducto hidráulico, en particular conducto de embrague, para vehículos a base de polímeros termoplásticos, que contiene al menos una capa de una masa moldeable a base de poliamida, **caracterizado por que** la masa moldeable de poliamida está constituida por una mezcla de las siguientes partes constituyentes
- (A) el 45 - 97 % en peso de poliamida 610;
 (B) el 5 - 30 % en peso de poliamida y/o copoliamida amorfas y/o microcristalinas, con una temperatura de transición vítrea por encima de 120 °C;
 10 (C) el 2 - 20 % en peso de componente de resistencia al impacto en forma de un copolímero a base de etileno y/o propileno
 (D) el 1 - 10 % en peso de aditivos,
 con la condición de que la suma de los componentes A-D dé el 100 % en peso.
- 15 2. Conducto hidráulico según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente B se encuentra en una parte del 5-20 % en peso.
3. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el conducto hidráulico es un monoconducto que está constituido únicamente por una capa de la masa moldeable de poliamida mencionada o que está constituido por varias capas de la masa moldeable de poliamida mencionada.
- 20 4. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el conducto hidráulico es un conducto de varias capas, en particular preferentemente un conducto de 2 capas, siendo de manera preferente al menos una de las otras capas una capa de barrera.
- 25 5. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente A, una PA610, presenta una viscosidad en solución η_{rel} , medida en m-cresol, al 0,5 % en peso y 20 °C, en el intervalo de 1,7 a 2,8, en particular de 1,9 a 2,5 y/o por que el componente B presenta una viscosidad en solución η_{rel} , medida en m-cresol, al 0,5 % en peso y 20 °C, en el intervalo de 1,4 a 2,0, en particular de 1,6 a 1,9.
- 30 6. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente A es una PA610 con exceso de grupos terminales amino, de manera preferente con una concentración de grupos terminales amino entre 20 y 120 mmol/kg, de manera preferente entre 20 y 70 mmol/kg, y/o por que el componente B presenta un exceso de grupos terminales amino.
- 35 7. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente B es una poliamida y/o una copoliamida microcristalinas con una entalpía de fusión en el intervalo de 4-40 J/g, en particular en el intervalo de 4-25 J/g, y/o está configurado de manera que la poliamida y/o la copoliamida microcristalinas, cuando se procesan sin otras partes constituyentes, dan como resultado piezas moldeadas transparentes.
- 40 8. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente B es una poliamida y/o una copoliamida microcristalinas a base de una diamina cicloalifática y/o diamina con núcleo aromático, en particular a base de diaminas cicloalifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos con 10 a 18 átomos de carbono, tratándose en el caso de la diamina cicloalifática preferentemente de MACM y/o PACM y en el caso del componente B en total en particular preferentemente de una copoliamida del tipo MACM/PACM respectivamente con ácidos dicarboxílicos alifáticos con 10 a 18 átomos de carbono, de manera preferente con una concentración de PACM superior al 55 % en moles, en particular superior al 70 % en moles.
- 45 9. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente B es una poliamida y/o una copoliamida amorfas con una entalpía de fusión inferior a 4 J/g.
- 50 10. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente B es una poliamida y/o una copoliamida amorfas a base de diaminas alifáticas y/o cicloalifáticas, prefiriéndose poliamidas amorfas del tipo MACMI/12, siendo el contenido de laurilactama en este caso en particular preferentemente inferior al 35 % en moles, en particular inferior al 20 % en moles.
- 55 11. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente B presenta una temperatura de transición vítrea superior a 140 °C, preferentemente superior a 150 °C.
- 60 12. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente C es un copolímero de etileno- α -olefina y/o un terpolímero de etileno- α -olefina-dieno, o una mezcla que contiene sistemas de este tipo.
- 65 13. Conducto hidráulico según la reivindicación 12, **caracterizado por que** se trata de un copolímero de etileno- α -olefina C₃₋₁₂ con del 20 al 96, preferentemente del 25 al 85 % en peso de etileno, tratándose en particular

preferentemente en el caso de la α -olefina C_{3-12} de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno, y tratándose en particular preferentemente en el caso del componente C de caucho de etileno-propileno y/o LLDPE y/o VLDPE.

- 5 14. Conducto hidráulico según la reivindicación 12, **caracterizado por que** se trata de un terpolímero a base de etileno- α -olefina C_{3-12} con un dieno no conjugado, conteniendo éste de manera preferente del 25 al 85 % en peso de etileno y hasta como máximo en el intervalo del 10 % en peso de un dieno no conjugado, y tratándose en particular preferentemente en el caso de la α -olefina C_{3-12} de una olefina seleccionada del grupo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno, y/o seleccionándose el dieno no conjugado preferentemente del grupo de biciclo(2.2.1)heptadieno, hexadieno-1,4, dicitropentadieno y/o en particular 5-etilidennorborneno.
- 10
15. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente C presenta grupos anhídrido de ácido que se introducen mediante reacción térmica o radicalaria del polímero de cadena principal con un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, un ácido dicarboxílico insaturado o un éster monoalquílico de ácido dicarboxílico insaturado en una concentración que es suficiente para una buena unión a la poliamida, usándose de manera preferente para ello reactivos seleccionados del siguiente grupo: ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, maleato de monobutilo, ácido fumárico, ácido aconítico y/o anhídrido de ácido itacónico, e injertándose preferentemente del 0,1 al 4,0 % en peso, de manera preferente el 0,1 - 1,0 %, en particular preferentemente el 0,3 - 0,7 %, de un anhídrido insaturado en el componente de resistencia al impacto C o injertándose el anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado o su precursor junto con otro monómero insaturado.
- 15
- 20
16. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente C es una mezcla de un copolímero de etileno-propileno y un copolímero de etileno-butileno, esto de manera preferente con un grado de injerto de anhídrido de ácido maleico en el intervalo del 0,3-0,7 %.
- 25
17. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el componente D presenta componentes seleccionados del siguiente grupo: estabilizadores tales como estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, captadores de radicales, agentes de estabilización, colorantes, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, polímeros adicionales, cargas y/o sustancias funcionales en nanoescala, agentes de deslizamiento, pigmentos, aditivos ignífugos, agentes de refuerzo o combinaciones o mezclas de los mismos.
- 30
18. Conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** presenta una longitud superior a 0,7 m, de manera preferente superior a 1,0 m, y presenta en particular preferentemente a temperatura ambiente un aumento de volumen a temperatura ambiente y 2,5 MPa (25 bar) inferior a 100 mm³/m y/o a 80 °C inferior a 350 mm³/m y/o a 120 °C inferior a 600 mm³/m, en particular preferentemente inferior a 500 mm³/m.
- 35
19. Procedimiento para la fabricación de un conducto hidráulico según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se disponen los componentes A-C en una mezcla y se procesan en un proceso de extrusión para obtener un conducto.
- 40
20. Procedimiento para la fabricación de un conducto hidráulico según la reivindicación 19, **caracterizado por que** la extrusión se realiza a una temperatura del cilindro superior a 200 °C, de manera preferente en el intervalo de 220-280 °C.
- 45
21. Uso de un conducto hidráulico según una de las reivindicaciones 1-18 como conducto de embrague para un vehículo, preferentemente en una longitud superior a 0,7 m.
- 50
22. Uso de un conducto hidráulico según una de las reivindicaciones 1-18 como conducto de embrague para un vehículo, en una longitud superior a 1,0 m.



* < ejemplo comparativo 4 >

Fig. 1