



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 092**

51 Int. Cl.:

**B65D 43/00** (2006.01)

**B60K 15/05** (2006.01)

**B60K 15/03** (2006.01)

**B60K 15/04** (2006.01)

**B32B 1/02** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00906645 .7**

86 Fecha de presentación : **02.03.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1108653**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2001**

54 Título: **Depósito de combustible.**

30 Prioridad: **04.03.1999 JP 11-56546**  
**18.06.1999 JP 11-172151**  
**18.06.1999 JP 11-172152**  
**07.09.1999 JP 11-253006**  
**07.09.1999 JP 11-253007**  
**08.11.1999 JP 11-316838**  
**08.11.1999 JP 11-316839**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73 Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**  
**1621 Sakazu**  
**Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es: **Hayashi, Nahoto;**  
**Haneda, Yasuhiko;**  
**Shimo, Hiroyuki;**  
**Michihata, Keizo y**  
**Tachino, Hitoshi**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 282 092 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).

# ES 2 282 092 T3

## DESCRIPCIÓN

Depósito de combustible.

5 La presente invención se refiere a un depósito de combustible con un componente moldeado para el depósito de combustible que tiene excelentes propiedades de barrera para la gasolina, propiedades de fusión térmica y resistencia mecánica, montado en un cuerpo de depósito de combustible.

10 En los últimos años, en el campo de los depósitos de combustible que se usan típicamente en los automóviles, los depósitos de combustible hechos de una resina termoplástica han reemplazado cada vez más a los depósitos de combustible hechos de metal, a causa de su peso reducido, sus buenas propiedades de prevención del óxido, la facilidad del moldeo y sus propiedades de procesado y reciclado.

15 Sin embargo, un depósito de combustible hecho de una resina termoplástica tiene el problema de la permeación y la volatilización del componente de gasolina desde el cuerpo del depósito de combustible. Para afrontar este problema, se ha desarrollado un depósito de combustibles de varias capas que comprende un copolímero de etileno y alcohol vinílico (en adelante denominado en el presente texto EVOH), que tiene una buenas propiedades de barrera para los gases (p. ej. publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública nº 9-29904). Así, el EVOH contenido en un depósito de gasolina contribuye de forma significativa a resolver el problema de la permeación y volatilización del  
20 componente de gasolina desde el cuerpo del depósito de combustible.

25 Por otra parte, los componentes moldeados proporcionados en el depósito de combustible (por ejemplo un tubo de combustible, una tubería respiradero o una abertura de carga de combustible, una válvula de seguridad y piezas de conexión que conectan estos elementos con el cuerpo del depósito) están hechos generalmente de polietileno de alta densidad. Por esta razón tiene lugar la permeación y la volatilización del combustible. Por consiguiente, incluso aunque el cuerpo del depósito de combustible tenga buenas propiedades de barrera, el combustible puede permear y volatilizarse desde los componentes moldeados conectados al mismo, en una cantidad que no puede ser ignorada.

30 El documento US-A-5.660.206 describe un cuello de carga de un depósito de combustible que se extiende desde el tapón al interior de un depósito de combustible, que tiene una inserción de la válvula de llenado situada adyacente al extremo interior del depósito del cuello de llenado en una construcción de acoplamiento depósito/cuello.

35 Por consiguiente, parece ventajoso usar una resina de barrera (p. ej. EVOH) en vez de polietileno de alta densidad. Cuando solamente se usa la resina de barrera para el componente moldeado para un depósito de combustible, puede resolverse el problema de la permeación y la volatilización de la gasolina, pero las propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible, la resistencia mecánica y la resistencia al choque son insatisfactorias.

40 En este contexto, se desea un componente moldeado para un depósito de combustible que pueda proporcionar un excelente comportamiento en las propiedades de barrera para la gasolina, propiedades de fusión térmica y resistencia mecánica. Los depósitos de combustible provistos con tal componente moldeado mejoran significativamente en lo que se refiere a las fugas de combustible desde el componente moldeado.

45 La presente invención se refiere a un depósito de combustible que comprende un cuerpo de depósito de combustible y un componente moldeado montado en el cuerpo de depósito de combustible mediante fusión térmica, comprendiendo el componente moldeado una resina de barrera (A) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de más de 11, y una resina termoplástica (B) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11, estando la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B) mezcladas o estratificadas.

50 En una realización preferible, el componente moldeado es un componente moldeado de una sola capa que es moldeado a partir de una composición de resina mezclada de 5 a 70% en peso de la resina de barrera (A) y 30 a 95% en peso de la resina termoplástica (B).

55 En una realización preferible, la cuantía de la permeación de gasolina de la resina de barrera (A) es no más de  $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  (medida a 40°C y 65% de humedad relativa).

En una realización preferible, la resina de barrera (A) es al menos una elegida entre el grupo consistente en resina de poli(alcohol vinílico), poliamida y policetona alifática.

60 En una realización preferible, la resina de barrera (A) es un copolímero de etileno y alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de al menos 85%.

En otra realización preferible, la resina termoplástica (B) es una resina de poliolefina.

65 En una realización preferible, la resina de poliolefina (B) se elige entre el grupo que consiste en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con un ácido carboxílico y poliolefina modificada con un ácido borónico.

## ES 2 282 092 T3

En otra realización preferible, la resina termoplástica (B) comprende un agente compatibilizante (C) y una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11, distinto del agente compatibilizante (C), y una relación de mezcla de los componentes (A), (C) y (D) que es de 5 a 70% en peso para (A), de 1 a 85% en peso para (C) y de 10 a 94% en peso para (D).

5

En una realización más preferible, el agente compatibilizante (C) se elige entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con un ácido carboxílico y poliolefina modificada con un ácido borónico.

10

En una realización preferible, el agente compatibilizante (C) es una composición de resina que tiene de 2 a 98% en peso de poliamida y de 2 a 98% en peso de poliolefina modificada con ácido carboxílico.

15

En una realización preferible, la resina termoplástica (D) es polietileno que tiene una densidad de al menos 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización más preferible, todo o parte del componente moldeado es conformado mediante moldeo por inyección.

20

En una realización preferible, el componente moldeado es un componente moldeado en capas múltiples que tiene una estructura en capas múltiples y que comprende una capa de la resina de barrera (A) y una capa de la resina termoplástica (B), siendo la resina de barrera al menos una elegida entre el grupo consistente en resina de poli(alcohol vinílico), poliamida y policetona alifática.

25

En una realización preferible, la resina de barrera (A) es un copolímero de etileno y acetato de vinilo (A1) que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de al menos 85%.

30

En otra realización preferible, la resina de barrera (A) es una composición de resina que comprende de 10 a 80% en peso de copolímero de etileno y alcohol vinílico, de 1 a 90% en peso de un agente compatibilizante y de 0 a 89% en peso de una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11 distinto de (A) o (C).

35

En una realización preferible, la resina termoplástica (B) comprende polietileno que tiene una densidad de al menos 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

40

En una realización más preferible, la resina termoplástica (B) es una composición de resina que comprende de 1 a 99% en peso de un agente compatibilizante (C) elegido entre el grupo que consiste en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado, que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico, y de 1 a 99% en peso de una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11 distinto de (C).

45

En una realización más preferible, al menos una de la capa de resina de barrera (A) o de la capa de resina termoplástica (B) contiene de 1 a 50% en peso de una carga inorgánica.

En una realización preferible, el componente moldeado se moldea con una máquina de moldeo por inyección de capas múltiples, una máquina de moldeo de dos colores, o una máquina de moldeo por co-inyección.

50

En una realización más preferible, el componente moldeado se monta en un cuerpo de depósito de combustible por medio de la capa de resina termoplástica (B).

En una realización preferible, el componente moldeado es una pieza de conexión para un depósito de combustible, un tapón para un depósito de combustible o una válvula para un depósito de combustible.

55

El componente moldeado se monta en un cuerpo de depósito de combustible mediante fusión térmica.

60

Además, la presente invención se refiere a un depósito de combustible en el que un componente formado por una resina termoendurecible (E) está montado en un depósito de combustible que incluye un cuerpo de depósito de combustible y un componente moldeado montado en el cuerpo de depósito de combustible, el componente moldeado obtenido mezclando o estratificando la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B), y el componente formado de la resina termoplástica (E) está montado en el depósito de combustible por medio del componente moldeado.

En una realización preferible, la resina termoendurecible (E) es poli(óxido de metileno).

65

La presente invención antes descrita proporciona un componente moldeado para un depósito de combustible que proporciona un excelente comportamiento en las propiedades de barrera para la gasolina, propiedades de fusión térmica y resistencia mecánica, y resuelve así los anteriores problemas.

## ES 2 282 092 T3

La Figura 1 es una vista que muestra un objeto cilíndrico moldeado por inyección (objeto moldeado similar a una pieza de conexión).

La Figura 2 es una vista que muestra la manera en la que se usa el objeto moldeado similar a una pieza de conexión.

La presente invención se refiere a un depósito de combustible provisto de un componente moldeado montado en un cuerpo de depósito de combustible mediante fusión térmica, al componente moldeado obtenido mezclando o estratificando una resina de barrera (A) y una resina termoplástica (B), teniendo la resina de barrera (A) un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de más de 11, y teniendo la resina termoplástica (B) un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11.

La palabra “combustible”, en relación con un depósito de combustible de la presente invención, incluye no solo gasolina sino también la llamada gasolina oxigenada, tal como la gasolina que contiene alcohol (gasolina que contiene un alcohol tal como el metanol) y la gasolina que contiene MTBE (metil-terc-butil-éter).

### *Resina de barrera (A)*

La resina de barrera (A) usada en la presente invención tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de más de 11 y tiene buenas propiedades de barrera con respecto al combustible introducido en un depósito de combustible de la presente invención. Es preferible que la resina de barrera (A) tenga una cuantía de permeación de gasolina de  $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  (medida a  $40^\circ\text{C}$  y 65% de humedad relativa) o menos. El límite superior de permeación de gasolina es preferentemente  $10 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  o menos, más preferentemente  $1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  o menos, incluso más preferentemente  $0,5 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , y lo más preferentemente  $0,1 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ . La gasolina usada para la medida de la cuantía de la permeación de gasolina es una gasolina modelo llamada Ref. C que comprende tolueno e iso-octano, a una fracción en volumen de 1/1.

Los ejemplos de la resina de barrera (A) usada en la presente invención incluyen resina de poli(alcohol vinílico) (A1), poliamida (A2) y policetona alifática (A3). Estas resinas pueden usarse solas o en combinación. Entre estas resinas, la resina de poli(alcohol vinílico) (A1) y de poliamida (A2) son preferibles como resina de barrera (A) a la vista de sus propiedades de barrera de la gasolina, y la resina de poli(alcohol vinílico) (A1) es la más preferible.

En la presente invención, “resina de poli(alcohol vinílico)” se refiere a una resina obtenida saponificando un polímero de éster vinílico o un copolímero de un éster vinílico y otro monómero, con un catalizador alcalino o similar.

El grado de saponificación del componente de éster vinílico de la resina de poli(alcohol vinílico) (A1) usada en la presente invención es preferentemente 90% o más, más preferentemente 95% o más, y lo más preferentemente 99% o más. Un grado de saponificación de menos del 90% puede reducir las propiedades de barrera para los gases bajo condiciones de humedad alta, y puede tener por resultado unas propiedades de barrera para la gasolina insuficientes. La resina de poli(alcohol vinílico) (A1) puede ser una mezcla de dos o más tipos de resinas de poli(alcohol vinílico) que tienen diferentes grados de saponificación. En este caso, la media calculada basándose en la relación de mezcla en peso se usa como grado de saponificación. El grado de saponificación de tal resina de poli(alcohol vinílico) (A1) puede obtenerse por análisis de resonancia magnética nuclear (NMR).

Una resina de poli(alcohol vinílico) (A1) preferible usada en la presente invención es el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) a causa de su aplicabilidad al moldeo en fusión, a sus buenas propiedades de barrera para los gases bajo humedades altas y a sus excelentes propiedades de barrera para la gasolina.

Un EVOH preferible puede obtenerse saponificando un copolímero de etileno y éster vinílico. En particular, es preferible un copolímero de etileno y alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de 85% o más. El límite inferior del contenido de etileno del EVOH es preferentemente 15% en moles o más, más preferentemente 20% en moles o más, y lo más preferentemente 25% en moles o más. El límite superior del contenido de etileno es preferentemente 55% en moles o menos, y más preferentemente 50% en moles o menos. Un contenido de etileno de menos de 5% en moles puede deteriorar la moldeabilidad en estado fundido y puede reducir la resistencia al agua y la resistencia al agua caliente. Por otra parte, un contenido de etileno de más del 60% puede tener por resultado unas insuficientes propiedades de barrera. El grado de saponificación del éster de vinilo es preferentemente 85% o más, más preferentemente 90% o más, y lo más preferentemente 99% o más. Un grado de saponificación de menos del 85% puede tener por resultado unas insuficientes propiedades de barrera para la gasolina y de estabilidad térmica.

Un ejemplo típico de éster de vinilo usado para la producción del EVOH es el acetato de vinilo, y también pueden usarse otros ésteres de vinilo tales como éster vinílico de ácido graso (p. ej. propionato de vinilo, pivalato de vinilo, etc.). El EVOH puede contener de 0,0002 a 0,2% en moles de un compuesto de vinil silano como copolímero. Los ejemplos de tal compuesto de vinil silano incluyen vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil tri( $\beta$ -metoxi-etoxi) silano y  $\gamma$ -metacriloxipropilmetoxisilano. Entre estos, se usa preferentemente el vinil trimetoxisilano o el vinil trietoxisilano. Además, pueden copolimerizarse otros copolímeros, por ejemplo de propileno, butileno o ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo o ésteres de los mismos, y vinil pirrolidonas tales como N-vinil pirrolidona, siempre y cuando no se vea afectado el logro del objeto de la presente invención.

## ES 2 282 092 T3

Además, puede mezclarse un compuesto de boro con el EVOH, siempre y cuando no se vea afectado el logro del objeto de la presente invención. Los ejemplos de tal compuesto de boro incluyen ácidos bóricos, ésteres bóricos, boratos, hidruros de boro o similares. Más específicamente, los ejemplos de ácidos bóricos incluyen ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico. Los ejemplos de ésteres bóricos incluyen borato de trietilo y borato de trimetilo, y los ejemplos de boratos incluyen las sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de varios ácidos bóricos como los expuestos anteriormente, y bórax. Entre estos compuestos, es preferible el ácido ortobórico (que en adelante puede denominarse simplemente como “ácido bórico”).

Cuando se mezcla un compuesto de boro, el contenido de compuesto de boro es preferentemente de 20 a 2000 ppm en términos de boro elemental, y más preferentemente de 50 a 1000 ppm. Este intervalo permite un EVOH con no uniformidad de torsión reducida en los procesos de calentamiento y fusión. Un contenido de menos de 20 ppm consigue apenas este efecto, y un contenido de más de 2000 ppm puede llevar a la formación de gel, con el resultado de una mala moldeabilidad en algunos casos. Además, es preferible incorporar sal de metal alcalino en una cantidad de 5 a 5000 ppm en términos del elemento de metal alcalino, en el EVOH usado en la presente invención con el fin de mejorar la compatibilidad.

Un contenido más preferible de sal de metal alcalino es de 20 a 1000 ppm en términos del elemento de metal alcalino, e incluso más preferentemente de 30 a 500 ppm. Los ejemplos de metales alcalinos incluyen litio, sodio y potasio. Los ejemplos preferibles de sales de metal alcalino incluyen sales de ácidos carboxílicos alifáticos, sales de ácidos carboxílicos aromáticos, fosfatos, complejos metálicos de metales monovalentes o similares, tales como acetato sódico, acetato potásico, estearato sódico, estearato potásico y sal sódica de ácido etilendiamina tetraacético. Entre estos, el acetato sódico o el acetato potásico son más preferibles.

Además, es preferible que el EVOH usado en la presente invención contenga un compuesto de fósforo en una cantidad de 2 a 200 ppm, más preferentemente de 3 a 150 ppm, y lo más preferentemente de 5 a 100 ppm, en términos del elemento fósforo. Una concentración de fósforo en el EVOH de menos de 2 ppm o más de 200 ppm puede causar un problema relacionado con la moldeabilidad del material fundido o la estabilidad térmica. En particular, tal concentración provoca fácilmente la formación de copos u ojos de pescado de tipo gel o problemas de coloración cuando se somete a moldeo en fusión durante un periodo prolongado.

El tipo de compuesto de fósforo incorporado en el EVOH no está limitado a tipos concretos. Pueden usarse diversos ácidos tales como el ácido fosfórico y el ácido fosforoso, o sales de los mismos. El fosfato puede estar contenido en cualquiera de las formas de fosfato monobásico, fosfato dibásico y fosfato tribásico, y el catión del mismo no está limitado a un tipo en particular, pero son preferibles las sales de metal alcalino y las sales de metal alcalinotérreo. Entre estas, es preferible añadir el compuesto de fósforo en forma de dihidrógeno fosfato sódico, dihidrógeno fosfato potásico, hidrógeno fosfato disódico, o hidrógeno fosfato dipotásico. Entre estos, los más preferibles son el dihidrógeno fosfato sódico o el dihidrógeno fosfato potásico.

Además, puede mezclarse con el EVOH un estabilizante térmico, un agente de absorción de ultravioleta, un antioxidante, un colorante, otras resinas (p. ej. poliamida o poliolefina) o un plastificante tal como glicerina y monoestearato de glicerina, siempre y cuando no se vea afectado el logro del objeto de la presente invención. Además, es ventajoso añadir una sal metálica de un ácido carboxílico alifático superior o un compuesto de hidrotalcita porque esto evita que el EVOH se deteriore por el calor.

Una velocidad de flujo del fundido (MFR: Melt Flow Rate) preferible (a 190°C y una carga de 2160 g) del EVOH usado en la presente invención es de 0,1 a 50 g/10 min, más preferentemente de 0,3 a 40 g/10 min, e incluso más preferentemente de 0,5 a 30 g/10 min. La velocidad de flujo del fundido de un EVOH que tiene un punto de fusión en las proximidades de 190°C o más de 190°C, se obtiene de la forma siguiente. Las velocidades de flujo del fundido se miden a diversas temperaturas superiores al punto de fusión, bajo una carga de 2160 g. Los inversos de las temperaturas absolutas se representan en el eje horizontal de una gráfica semilogarítmica, y el logaritmo del MFR se representa en el eje vertical. Después, se toma como MFR un valor extrapolado a 190°C. Las resinas de EVOH pueden ser usadas solas o en combinación de dos o más.

La poliamida (A2) usada como resina de barrera (A) de la presente invención es un polímero que tiene un enlace amida. Los ejemplos de los mismos incluyen homopolímeros tales como policaproamida (nilón 6), poliundecanamida (nilón 11), polilauril-lactama (nilón 12), polihexametilen adipamida (nilón 6,6) y polihexametilen sebacamida (nilón 6,12), copolímero de caprolactama y lauril-lactama (nilón 6/12), copolímero de caprolactama y ácido aminoundecanoico (nilón 6/11), copolímero de caprolactama y ácido  $\omega$ -aminononanoico (nilón 6/9), copolímero de caprolactama, adipato de hexametilen diamonio (nilón 6/6/6), copolímero de caprolactama, adipato de hexametilen diamonio y sebacato de hexametilen diamonio (nilón 6/6,6/6,12), un polímero de ácido adípico y metaxililén diamina o nilón aromático, que es un polímero de hexametilen diamina ácido m,p-ftálico. Estas poliamidas pueden usarse solas o en combinación de dos o más. Entre estas poliamidas, el nilón 6 es preferible a causa de sus buenas propiedades de barrera para la gasolina.

La policetona alifática (A3) usada como resina de barrera (A) de la presente invención es un copolímero de monóxido de carbono y etileno. El copolímero de monóxido de carbono y etileno puede obtenerse copolimerizando monóxido de carbono con etileno o copolimerizando monóxido de carbono y etileno, que se usan como componentes principales, con un compuesto insaturado distinto del etileno. Los ejemplos de compuesto insaturado distinto del etileno incluyen

## ES 2 282 092 T3

$\alpha$ -olefinas que tienen tres o más átomos de carbono, estirenos, dienos, ésteres de vinilo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados alifáticos. El copolímero incluye copolímero al azar y copolímero alternante. Un copolímero alternante es preferible a causa de su mayor cristalinidad, que conduce a buenas propiedades de barrera.

5 Entre los copolímeros alternantes, es preferible un copolímero alternante obtenido por copolimerización con un tercer componente distinto del monóxido de carbono o el etileno, a causa de su punto de fusión más bajo, que conduce a una buena estabilidad del fundido. Los ejemplos preferibles de monómero usado para la copolimerización incluyen  $\alpha$ -olefinas tales como propileno, buteno-1, isobuteno, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, y dodeceno-1. Entre estos, es preferible una  $\alpha$ -olefina que tenga de 3 a 8 átomos de carbono, y el propileno es la más preferible.  
10 La cantidad de  $\alpha$ -olefina usada para la copolimerización es preferentemente de 0,5 a 7% en peso con respecto a la policetona, para asegurar la cristalinidad y estabilidad del material fundido apropiadas.

Los ejemplos preferibles de dieno usado para la copolimerización incluyen dienos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como butadieno, isopropileno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno. Los ejemplos de ésteres de vinilo incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo y pivalato de vinilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados alifáticos, de sales de los mismos y de ésteres de los mismos, incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, monoéster de ácido maleico, diéster de ácido maleico, monoéster de ácido fumárico, diéster de ácido fumárico, monoéster de ácido itacónico, diéster de ácido itacónico (estos ésteres incluyen ésteres de alquilo tales como ésteres metilo y ésteres etilo),  
15 sal de ácido acrílico, sal de ácido maleico y sal de ácido itacónico (estas sales incluyen sales de metales monovalentes o divalentes). Estos monómeros para la copolimerización pueden ser usados solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos no limitantes de un método para preparar la policetona alifática (A3) incluyen métodos conocidos tales como los que se describen en la Patente de EE.UU. n° 2.495.286, y en la publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública n° 53-128690, n° 59-197427, n° 61-91226, n° 62-232434, n° 62-53332, n° 63-3025, n° 63-105031,  
25 n° 63-154737, n° 1-149829, n° 1-201333 y n° 2-67319.

La velocidad de flujo del fundido (MFR) de la policetona alifática usada en la presente invención es preferentemente de 0,01 a 50 g/10 min (a 230°C y 2160 g de carga) y lo más preferentemente de 0,1 a 10 g/10 min. Cuando la  
30 MFR está en el margen que se indica antes, la resina tiene una excelente fluidez y la moldeabilidad se hace excelente.

### *Resina termoplástica (B)*

Los ejemplos de resina termoplástica (B) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de 11 o menos, como se usa en la presente invención, incluyen resinas de poliolefina, resinas de estireno y resinas de poli(cloruro de vinilo). Un componente moldeado para un depósito de combustible se monta normalmente en un depósito de combustible hecho de una resina termoplástica mediante fusión térmica por la mayor simplicidad de su proceso de elaboración. En general, se usa una resina de poliolefina, preferentemente polietileno de alta densidad, para la capa más externa del cuerpo del depósito de combustible hecho de resina termoplástica, para proporcionar  
40 suficiente resistencia mecánica. Tal resina de poliolefina tiene un parámetro de solubilidad de 11 o menos. Cuando el parámetro de solubilidad de la resina termoplástica (B) excede de 11, la fusión térmica entre el cuerpo de depósito de combustible y el componente moldeado para el depósito de combustible es insuficiente, por lo que no puede proporcionarse un comportamiento suficientemente bueno del depósito de combustible de la presente invención. Estos ejemplos de resina termoplástica (B) pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

45 Entre estos ejemplos de resina termoplástica (B), es preferible usar resina de poliolefina a causa de sus propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible.

Los ejemplos de resina de poliolefina incluyen homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas tales como polietileno de alta densidad, de baja densidad o de muy baja densidad, poliolefinas modificadas con ácidos carboxílicos, poliolefinas modificadas con ácidos borónicos, polipropileno y polibuteno-1, y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas elegidos entre el grupo consistente en etileno, propileno, buteno-1 y hexeno-1. Los ejemplos de los mismos incluyen también  $\alpha$ -olefinas copolimerizadas con diolefina, compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo y acetato de vinilo, y ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico. Los ejemplos de resinas de estireno incluyen poliestireno, resina de copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS, por sus siglas en inglés),  
55 resina de copolímero de acrilonitrilo y estireno (AS), copolímeros de bloques con estireno e isobutileno, copolímeros con estireno y butadieno y copolímeros de bloques con estireno e isopreno.

Entre las resinas de poliolefina anteriormente expuestas, son preferibles el polietileno que tiene una densidad de  
60 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más, un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de 40% o más, una poliolefina modificada con ácido carboxílico y una poliolefina modificada con ácido borónico.

El copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado, que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación del componente de acetato de vinilo de 40% o más, preferentemente que tiene un contenido de etileno de 72 a 96%, más preferentemente de 72 a 94% en moles, para mejorar la compatibilidad. El grado de saponificación del componente de acetato de vinilo es preferentemente 45% o más. No hay un límite superior concreto, y puede usarse un grado de saponificación de sustancialmente 100%.

## ES 2 282 092 T3

Preferentemente, el copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado, que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación del componente de acetato de vinilo de 40% o más, se usa con la resina de barrera (A) mezclada con el mismo, lo más preferentemente con EVOH mezclado con el mismo. Cuando el grado de saponificación del componente de acetato de vinilo es menor que 40% o el contenido de etileno excede del 99% en moles, la compatibilidad con EVOH se deteriora, de forma que la moldeabilidad se hace escasa. Cuando el contenido de etileno es menor que 70% en moles, las propiedades de fusión térmica entre el componente moldeado para el depósito de combustible y el cuerpo del depósito de combustible son insuficientes.

La velocidad de flujo del fundido (MFR) (a 210°C y a una carga de 2160 g) del copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado, que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación del componente de acetato de vinilo de 40% o más, es preferentemente 0,1 g/10 min o más, más preferentemente 0,5 g/10 min o más, y no más de 100 g/10 min, incluso más preferentemente 50 g/10 min o menos y lo más preferentemente 30 g/10 min o menos.

La poliolefina modificada con ácido carboxílico usada en la presente invención es un copolímero de una olefina, en particular una  $\alpha$ -olefina, y ácidos carboxílicos insaturados o anhídridos de los mismos, e incluye poliolefina que tiene un grupo carboxílico en su molécula y poliolefina en la que todos o parte de los grupos carboxílicos contenidos en la poliolefina están presentes en forma de sal metálica. Los ejemplos de poliolefinas usadas para la poliolefina modificada con ácido carboxílico incluyen varios tipos de poliolefinas tales como polietileno (p. ej. polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de muy baja densidad (VLDPE)), polipropileno, polipropileno copolimerizado, copolímero de etileno y acetato de vinilo, y copolímero de etileno y éster (met)acrílico.

Los ejemplos preferibles de ácido carboxílico insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo y ácido itacónico. En particular, son preferibles el ácido acrílico o el ácido metacrílico. El contenido de ácido carboxílico insaturado es preferentemente de 0,5 a 20% en moles, más preferentemente de 2 a 15% en moles, y lo más preferentemente de 3 a 12% en moles. Los ejemplos de anhídridos carboxílicos insaturados incluyen anhídrido itacónico y anhídrido maleico, y es preferible el anhídrido maleico. El contenido de anhídrido carboxílico insaturado es preferentemente de 0,0001 a 5% en moles, más preferentemente de 0,0005 a 3% en moles, y lo más preferentemente de 0,001 a 1% en moles. Los ejemplos de otros monómeros que pueden estar contenidos en el copolímero incluyen ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, ésteres de ácido carboxílico insaturado tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isobutilo y maleato de dietilo, y monóxido de carbono.

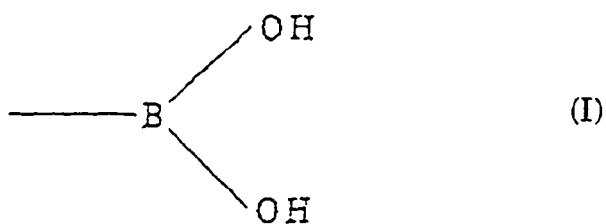
Los ejemplos de iones metálicos en una sal metálica de poliolefina modificada con ácido carboxílico incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio y calcio, y metales de transición tales como zinc. En particular, el zinc es preferible a causa de su compatibilidad. El grado de neutralización en la sal metálica de la poliolefina modificada con ácido carboxílico es preferentemente 100% o menos, más preferentemente 90% o menos, y lo más preferentemente 70% o menos. El límite inferior del grado de neutralización es preferentemente 5% o más, más preferentemente 10% o más, y lo más preferentemente 30% o más.

La velocidad de flujo del fundido (MFR) (a 190°C y una carga de 2160 g) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico usada en la presente invención es preferentemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferentemente de 0,05 a 30 g/10 min, y lo más preferentemente de 0,1 a 10 g/10 min. Estos ejemplos de poliolefina modificada con ácido carboxílico pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

La poliolefina modificada con ácido borónico usada en la presente invención es una poliolefina que tiene al menos un grupo funcional elegido entre el grupo consistente en un grupo de ácido borónico, un grupo de ácido borínico, y un grupo que contiene boro que puede ser convertido en un ácido borónico o en un ácido borínico en presencia de agua.

La poliolefina que tiene al menos un grupo funcional elegido entre el grupo consistente en un grupo ácido borónico, un grupo ácido borínico, y un grupo que contiene boro que puede ser convertido en un ácido borónico o en un ácido borínico en presencia de agua, es una poliolefina a la que al menos está unido un grupo funcional elegido entre el grupo consistente en un grupo de ácido borónico, un grupo de ácido borínico, y un grupo que contiene boro que puede ser convertido en un ácido borónico o en un ácido borínico en presencia de agua, a su cadena principal, a una cadena secundaria o al terminal mediante el enlace boro-carbono. En particular, es preferible una poliolefina unida al grupo funcional en su cadena secundaria o terminal, y la más preferible es una poliolefina unida al mismo por su terminal. En el presente texto, "terminal" significa un terminal o los dos terminales. El carbono en el enlace boro-carbono se deriva del polímero de base de la poliolefina, que se describe más adelante, o se deriva de un compuesto de boro que se hace reaccionar con el polímero de base. Los ejemplos preferibles del enlace boro-carbono incluyen un enlace de boro y un grupo alquileo en la cadena principal, un terminal o una cadena secundaria. En la presente invención, es preferible una poliolefina que tenga un grupo de ácido borónico, como se describirá más adelante. En la presente invención, los grupos de ácido borónico se representan mediante la siguiente fórmula (I):

5

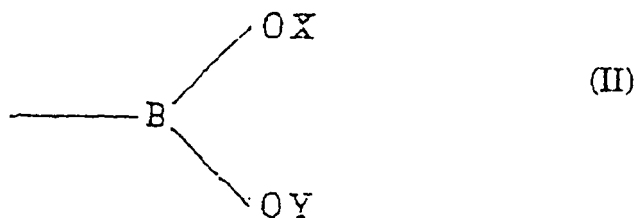


10

15

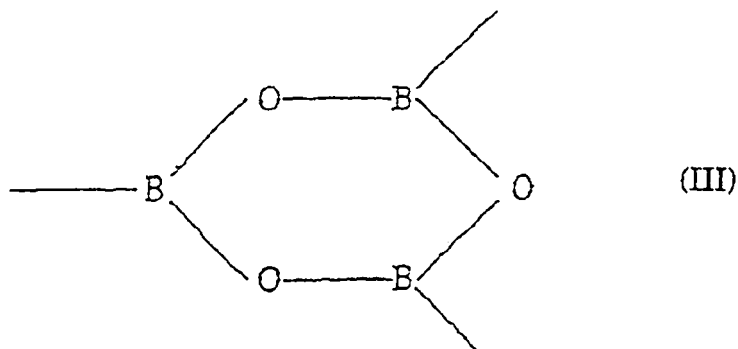
El grupo que contiene boro y que puede convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua (en adelante denominado simplemente como grupo que contiene boro) puede ser cualquier grupo que contenga boro, siempre y cuando pueda convertirse en un grupo de ácido borónico representado por la anterior fórmula (I) por hidrólisis en presencia de agua. Los ejemplos típicos incluyen un grupo éster de boro representado por la siguiente fórmula (II), un grupo anhídrido borónico representado por la siguiente fórmula (III), y un grupo de sal de ácido borónico representado por la siguiente fórmula (IV).

20



25

30

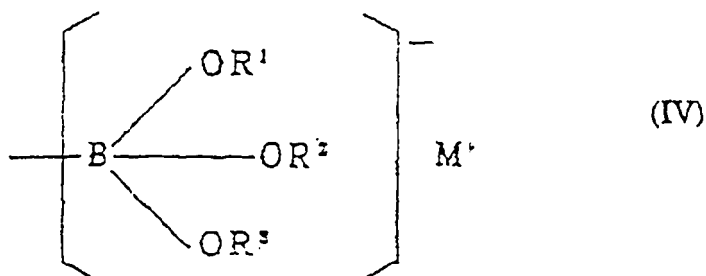


35

40

45

50



55

60

65

En las fórmulas anteriores, X e Y son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarburo alifático (p. ej. grupos alquilo lineal o ramificado que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o grupos alquenilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono), grupos hidrocarburo alicíclico (p. ej. grupos cicloalquilo, grupos cicloalquenilo, etc.), o grupos hidrocarburo aromático (p. ej. grupos fenilo, grupos bifenilo, etc.). X e Y pueden ser el mismo grupo o grupos diferentes. X e Y pueden estar unidos, excepto en el caso en que tanto X como Y son átomos de hidrógeno. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarburo alifático, grupos hidrocarburo alicíclico o grupos hidrocarburo aromático, como X e Y. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser los mismos grupos o grupos diferentes. M es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden tener otro grupo, por ejemplo un grupo carboxilo, un átomo de halógeno, o grupo similar.

## ES 2 282 092 T3

Los ejemplos específicos de los ésteres de ácido borónico representados por las fórmulas (II) a (IV) incluyen grupos éster de ácido borónico tales como un grupo dimetil éster de ácido borónico, un grupo dietil éster de ácido borónico, un grupo dipropil éster de ácido borónico, un grupo diisopropil éster de ácido borónico, un grupo dibutil éster de ácido borónico, un grupo dihexil éster de ácido borónico, un grupo dicitclohexil éster de ácido borónico, un grupo etilenglicol éster de ácido borónico, un grupo propilenglicol éster de ácido borónico (un grupo 1,2-propanodiol éster de ácido borónico, un grupo 1,3-propanodiol éster de ácido borónico), un grupo trimetilenglicol éster de ácido borónico, un grupo neopentil glicol éster de ácido borónico, un grupo éster catecol de ácido borónico, un grupo éster de glicerina de ácido borónico y un grupo éster trimetilol etano de ácido borónico; un grupo anhídrido borónico; un grupo de sal de metal alcalino de ácido borónico, y un grupo de sal de metal alcalinotérreo de ácido borónico. Entre estos grupos funcionales, un grupo éster de ácido borónico tal como un grupo etilenglicol éster de ácido borónico es el más preferible a causa de su buena compatibilidad con el EVOH. El grupo que contiene boro que puede convertirse en un grupo ácido borónico o en un grupo ácido borínico en presencia de agua, se refiere a un grupo que puede convertirse en un grupo ácido borónico o en un grupo ácido borínico cuando una poliolefina se hidroliza en agua o en una mezcla líquida de agua y un disolvente orgánico (tolueno, xileno, acetona y similares) durante un tiempo de reacción de 10 minutos a 2 horas, a una temperatura de reacción de 25°C a 150°C.

El contenido de grupo funcional no está limitado a una cantidad concreta, pero es preferentemente de 0,0001 a 1 meq/g (miliequivalentes/g), y más preferentemente de 0,001 a 0,1 meq/g. Es sorprendente que la presencia de tal pequeña cantidad de grupo funcional mejore significativamente la compatibilidad de la composición de resina.

Los ejemplos de polímero de base del grupo de poliolefina que contiene boro incluyen monómeros de olefina tipificados por  $\alpha$ -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 3-metil penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El polímero de base se usa en forma de polímero de uno, dos, tres o más de estos monómeros. Entre estos polímeros de base, en particular, son preferibles el polímero de etileno (polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y éster de ácido acrílico, una sal metálica de copolímero de etileno y ácido acrílico (ionómero basado en Na, K, Zn), copolímero de etileno y propileno).

A continuación se describirá un método típico para producir un polímero de olefina que tiene un grupo de ácido borónico y un grupo que contiene boro, usado en la presente invención. El polímero de olefina que tiene un grupo de ácido borónico o un grupo que contiene boro que puede convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua, puede obtenerse de la manera siguiente. Un polímero de olefina que tiene un doble enlace carbono-carbono se hace reaccionar con un complejo de borano y trialkil éster de ácido borónico en una atmósfera de nitrógeno, de forma que se obtiene un polímero de olefina que tiene un grupo dialquil éster de ácido borónico. A continuación, el polímero de olefina se hace reaccionar con agua o alcohol. En este método, cuando se usa como material un polímero de olefina que tiene un doble enlace en su terminal, puede obtenerse un polímero de olefina que tiene un grupo de ácido borónico o un grupo que contiene boro que puede convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua en su terminal. Cuando se usa como material un polímero de olefina que tiene un doble enlace en su cadena secundaria o en su cadena principal, puede obtenerse un polímero de olefina que tiene un grupo de ácido borónico o un grupo que contiene boro que puede convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua en su cadena secundaria.

Los métodos típicos para producir un polímero de olefina que tiene un doble enlace como materia prima incluyen (1) utilizar un doble enlace que está presente en cantidades traza en el terminal de un polímero de olefina regular; (2) obtener un polímero de olefina que tiene un doble enlace en el terminal pirolizando un polímero de olefina en ausencia de oxígeno; y (3) obtener un copolímero de un monómero de olefina y un monómero de dieno por copolimerización del monómero de olefina y el polímero de dieno. En el método (1), puede usarse un método conocido para preparar un polímero de olefina. En particular, son preferibles un método en el que no se usa hidrógeno como agente de transferencia de cadena, y se usa un catalizador de polimerización basado en metaloceno como catalizador de la polimerización (p. ej., documento DE4030399). En el método (2), un polímero de olefina es pirolizado a una temperatura de 300°C a 500°C en ausencia de oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno o bajo vacío, por un método conocido (p. ej., documentos USP 2835659, USP 3087922). En el método (3), puede usarse un método para preparar un polímero de olefina y dieno usando un catalizador de Ziegler-Natta conocido (p. ej., publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública n° 50-44281, documento DE 3021273).

Los ejemplos preferibles de complejo de borano incluyen un complejo de borano-tetrahidrofurano, un complejo de borano-dimetilsulfóxido, un complejo de borano-piridina, un complejo de borano-trimetilamina, y un complejo de borano-trietilamina. Entre estos, son preferibles un complejo de borano-trietilamina y un complejo de borano-trimetilamina. La cantidad de complejo de borano a alimentar está preferentemente en el intervalo de 1/3 de equivalente a 10 equivalentes, con respecto a los dobles enlaces del polímero de olefina. Los ejemplos preferibles de trialkil éster de ácido borónico incluyen ésteres de alquilo inferior de ácido borónico, tales como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo, y borato de tributilo. La cantidad de trialkil éster de ácido borónico a alimentar está preferentemente en el intervalo de 1 equivalente a 100 equivalentes con respecto a los dobles enlaces del polímero de olefina. No se precisa usar un disolvente. Cuando se usa, son preferibles disolventes de hidrocarburo saturado tales como hexano, heptano, octano, decano, dodecano, ciclohexano, etilciclohexano y decalina.

## ES 2 282 092 T3

La reacción para la incorporación se realiza a una temperatura de reacción de 25°C a 300°, preferentemente de 100°C a 250°C, y durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, preferentemente de 5 minutos a 5 horas.

5 La reacción con agua o alcohol se realiza bajo las condiciones siguientes. Generalmente, se usa como disolvente de la reacción un disolvente orgánico tal como tolueno, xileno, acetona y acetato de etilo. Se usa agua o alcohol tal como metanol, etanol y butanol; alcohol polivalente tal como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol y dipentaeritritol, en una cantidad significativamente en exceso de 1 a 100 equivalentes o más con respecto al grupo de ácido borónico. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 25°C a 150°C durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a 1 día. El grupo que contiene boro puede ser convertido en un grupo de ácido borónico si los grupos funcionales expuestos anteriormente se refieren a un grupo que puede ser convertido en un grupo de ácido borónico cuando se realiza la hidrólisis en agua o en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico (tolueno, xileno, acetona o similares) durante un tiempo de 10 minutos a 2 horas a una temperatura de 25°C a 150°C.

15 Una velocidad de flujo del fundido (MFR) preferible (a 190°C y una carga de 2160 g) de la resina termoplástica (B) usada en la presente invención es de 0,01 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,03 a 50 g/10 min, y lo más preferentemente de 0,1 a 30 g/10 min. La velocidad de flujo del fundido de una resina termoplástica que tiene un punto de fusión en las proximidades de 190°C o más de 190°C se obtiene de la manera siguiente. Las velocidades de flujo del fundido se miden a diversas temperaturas superiores al punto de fusión, bajo una carga de 2160 g. Los inversos de las temperaturas absolutas se representan en el eje horizontal de una gráfica semilogarítmica, y el logaritmo del MFR se representa en el eje vertical. Después, se toma como MFR un valor extrapolado a 190°C.

### *Agente compatibilizante (C)*

25 El depósito de combustible de la presente invención incluye un cuerpo de depósito de combustible y un componente moldeado montado sobre el cuerpo del depósito de combustible, comprendiendo el componente moldeado la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B) en forma de una mezcla o un estratificado.

30 Cuando el componente moldeado se forma a partir de una composición de resina mezclada que comprende la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B), es preferible que la resina termoplástica (B) comprenda un agente compatibilizante (C) y una resina termoplástica (D) que tenga un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de 11 o menos distinto del agente compatibilizante (C), y que la relación de mezcla de componentes (A), (C) y (D), sea de 5 a 70% en peso para (A), de 1 a 85% en peso para (C) y de 10 a 94% en peso para (D). Tal característica mejora la compatibilidad entre la capa de resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D) y puede proporcionar a la composición de resina resultante una morfología muy estable.

40 Cuando el componente moldeado comprende la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B) en forma de estratificado, la adhesión entre las capas del componente moldeado en capas múltiples obtenido (para un depósito de combustible) puede mejorarse incorporando el agente compatibilizante (C) en la capa de resina de barrera (A) o usando una composición de resina que comprende el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) que tienen un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de 11 o menos distinto del agente compatibilizante (C) para la resina termoplástica (B).

45 Aunque no hay una limitación en particular en relación con el agente compatibilizante (C), los ejemplos del mismo preferibles incluyen un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (C1) que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de 40% o más, una poliolefina modificada con un ácido carboxílico (C2), y una poliolefina modificada con un ácido borónico (C3). Estos ejemplos de agente compatibilizante (C) pueden usarse solos o en combinación.

50 Cuando se usa como resina de barrera (A) una composición de resina que comprende la resina de barrera (A), el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D), y resina de poli(alcohol vinílico) (A1), especialmente EVOH, es preferible usar como agente compatibilizante (C) una composición de resina que comprende de 2 a 98% en peso de poliamida y de 98% a 2% en peso de poliolefina modificada con un ácido carboxílico. Es preferible usar tal agente compatibilizante porque mejora significativamente la compatibilidad de la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D), y puede mejorarse la resistencia al choque del componente moldeado (adhesión entre capas en el caso de un componente moldeado en capas múltiples).

60 Cuando el agente compatibilizante (C) es una composición de resina que comprende de 2 a 98% en peso de poliamida y de 98 a 2% en peso de poliolefina modificada con ácido carboxílico, es preferible usar una resina de poliamida que comprende un componente de nilón 6 (p. ej. nilón 6, nilón 6,12, nilón 6/12, nilón 6/6,6 o similar) como resina de poliamida usada en el agente compatibilizante (C), a causa de su compatibilidad con el EVOH. El EVOH y la resina de poliamida reaccionan en un proceso en fundido a alta temperatura formando un gel. Por consiguiente, con el fin de suprimir el deterioro por el calor de la composición mezclada, el punto de fusión de la resina de poliamida es preferentemente 240°C o menos, más preferentemente 230°C o menos.

65 Una velocidad de flujo del fundido (MFR) preferible (a 210°C y una carga de 2160 g) de la resina de poliamida usada para la compatibilidad con EVOH es de 0,1 a 50 g/10 min, y lo más preferentemente de 0,5 a 30 g/10 min. La velocidad de flujo del fundido de una resina de poliamida que tiene un punto de fusión en las proximidades de 210°C o

## ES 2 282 092 T3

más de 210°C se obtiene de la manera siguiente. Las velocidades de flujo del fundido se miden a diversas temperaturas superiores al punto de fusión, bajo una carga de 2160 g. Los inversos de las temperaturas absolutas se representan en el eje horizontal de una gráfica semilogarítmica, y el logaritmo del MFR se representa en el eje vertical. Después, se toma como MFR un valor extrapolado a 210°C.

5

Cuando se usa una composición de resina que comprende poliamida y poliolefina modificada con ácido carboxílico como agente compatibilizante (C), un polímero obtenido mediante copolimerización al azar de poliolefina y ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo es preferible como poliolefina modificada con ácido carboxílico. Un polímero obtenido mediante copolimerización al azar de etileno y ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo es más preferible. Un copolímero al azar o una sal metálica del mismo es más preferible que un compuesto de injerto, porque un compuesto de injerto hace difícil proporcionar el gran contenido de ácido necesario para la compatibilidad entre la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D) cuando se mezcla con poliamida. Además, un compuesto de injerto de ácido carboxílico saturado, por ejemplo anhídrido maleico, puede no ser preferible a causa de que el grupo hidroxilo del EVOH reacciona con los grupos carboxilo en el copolímero de injerto y provoca la formación de gel o de ojos de pescado.

15

El contenido de ácido carboxílico insaturado es preferentemente de 2 a 15% en moles, más preferentemente de 3 a 12% en moles. Los ejemplos preferibles de ácido carboxílico insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, y anhídrido maleico. En particular, son preferibles el ácido acrílico o el ácido metacrílico. Los ejemplos de otros monómeros que pueden estar contenidos en el copolímero incluyen ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isobutilo y maleato de dietilo, y monóxido de carbono. Para la composición de resina con la que se conforma un componente moldeado para un depósito de combustible usado en el depósito de combustible de la presente invención, una sal metálica de poliolefina modificada con ácido carboxílico es más preferible que una poliolefina modificada con ácido carboxílico. La razón por la cual una sal metálica de poliolefina modificada con ácido carboxílico es más preferible que una poliolefina modificada con ácido carboxílico no ha sido establecida. Sin embargo, puede ser porque la compatibilidad con la resina de poliamida aumenta, ya que la sal metálica tiene una polaridad más elevada.

30

Los ejemplos de iones metálicos en una sal metálica de poliolefina modificada con ácido carboxílico incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos tales como magnesio y calcio, y metales de transición tales como zinc. En particular, el zinc es preferible a causa de su compatibilidad con la resina de poliamida. El grado de neutralización en una sal metálica de la poliolefina modificada con ácido carboxílico es preferentemente 100% o menos, más preferentemente 90% o menos, y lo más preferentemente 70% o menos. El límite inferior del grado de neutralización es preferentemente 5% o más, más preferentemente 10% o más, y lo más preferentemente 30% o más.

35

### *Resina termoplástica (D)*

40

Los ejemplos de resina termoplástica (D) incluyen resinas de poliolefina, resinas de estireno y resinas de poli (cloruro de vinilo). Entre estas, las resinas de poliolefina son las más preferidas en vista las propiedades de fusión térmica del componente moldeado y de sus ventajas económicas. Cuando el parámetro de solubilidad de la resina termoplástica (D) excede de 11, las propiedades de fusión térmica del componente moldeado para el depósito de combustible de la presente invención con respecto al cuerpo del depósito de combustible son insuficientes.

45

Los ejemplos de resinas de poliolefina incluyen homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas tales como polietileno de alta densidad o de baja densidad, polipropileno y polibuteno-1, y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas elegidos entre el grupo consistente en etileno, propileno, buteno-1 y hexeno-1.

50

Entre estos, el polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más es preferible como resina termoplástica (D), porque mejora significativamente la resistencia al choque y las propiedades de fusión térmica. Dado que la capa más externa del cuerpo de depósito de combustible hecho a partir de una resina termoplástica está formada normalmente por polietileno de alta densidad, tal característica mejora significativamente, en particular, las propiedades de fusión térmica. La densidad del polietileno es preferentemente 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más. Una densidad de menos de 0,93 g/cm<sup>3</sup> puede no mejorar de manera suficiente la resistencia mecánica, tal como la resistencia al choque.

55

### *Método para amasar una composición de resina*

60

La composición de resina usada en la presente invención puede obtenerse fácilmente fundiendo y mezclando los componentes con un aparato de amasado de material fundido. El método para mezclar los componentes no está limitado a uno en particular. Por ejemplo, puede usarse el método siguiente. La resina de barrera (A), la resina termoplástica (B), el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) se mezclan de forma apropiada. La mezcla se funde y se amasa mediante una extrusora de tornillo simple o de tornillos gemelos, o similar, se conforma en granza y se seca. En la operación de fusión y mezclado, dado que la mezcla puede ser no uniforme y se mezclan los geles y ojos de pescado que se generan, el mezclado y la formación de granza se realizan preferentemente mediante una extrusora que tiene un grado elevado de amasado, y es preferible sellar la abertura de la tolva con gas nitrógeno y extruir la mezcla a baja temperatura.

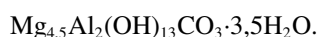
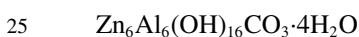
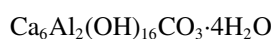
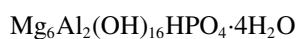
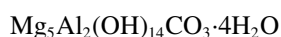
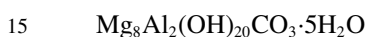
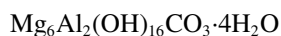
65

## ES 2 282 092 T3

### *Aditivos de la resina*

La composición de resina usada en la presente invención puede contener aditivos adecuados (p. ej. estabilizante térmico, un plastificante, antioxidante, un agente de absorción de ultravioleta, y un colorante), pero estos aditivos pueden usarse dentro del margen que no interfiera con los efectos de la presente invención. Además, es ventajoso añadir una sal metálica de un ácido carboxílico alifático superior o un compuesto de hidrotalcita por cuanto, cuando la resina de barrera (A) es EVOH, puede evitarse el deterioro del EVOH debido al calor.

Como compuesto de hidrotalcita en la presente invención, puede usarse un compuesto de hidrotalcita que es una sal doble representada por  $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$  (M es Mg, Ca o Zn, A es  $CO_3$  ó  $HPO_4$  y x, y, z y a son números positivos). Los siguientes compuestos de hidrotalcita son particularmente preferibles.



Además, como compuesto de hidrotalcita puede usarse  $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,45H_2O$ , que es una disolución sólida de hidrotalcita descrita en la publicación de Patente Japonesa abierta a inspección pública nº 1-308439 (USP 4954557).

Una sal metálica de un ácido carboxílico alifático superior se refiere a una sal metálica de un ácido graso superior que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 22 átomos de carbono incluyen ácido láurico, ácido esteárico y ácido mirístico. Los ejemplos del metal incluyen sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc, bario y aluminio. Entre estos, son preferidos los metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio y bario.

El contenido de sal metálica del ácido carboxílico alifático superior o de compuesto de hidrotalcita es preferentemente de 0,01 a 3 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 2,5 partes en peso, con respecto al peso total de la composición de resina.

En el depósito de combustible de la presente invención, el componente moldeado que comprende la resina de barrera (A) anteriormente descrita y la resina termoplástica (B) anteriormente descrita, en forma de una mezcla o de un estratificado, se monta sobre el cuerpo del depósito de combustible.

En el presente texto se describirá a continuación, en primer lugar, un componente moldeado en una sola capa, que se ha de montar en un depósito de combustible, y después se describirá un componente moldeado en múltiples capas.

### *Componente moldeado en una sola capa*

En un componente moldeado en una sola capa, es preferible usar polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más, una poliolefina modificada con ácido carboxílico y una poliolefina modificada con ácido borónico, como resina termoplástica (B).

Cuando se usa polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más como resina termoplástica (B), el componente moldeado para un depósito de combustible que tiene tal característica tiene una resistencia al choque más baja que la de un componente moldeado convencional. Sin embargo, tiene unas propiedades de barrera para la gasolina significativamente mejoradas, en comparación con un componente moldeado convencional formado solamente por polietileno de alta densidad. La densidad del polietileno es preferentemente 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más. Cuando la densidad del polietileno es menor que 0,93 g/cm<sup>3</sup>, la resistencia mecánica, tal como la resistencia al choque, del componente moldeado obtenido para un depósito de combustible, puede ser insuficiente.

Cuando se usa una poliolefina modificada con ácido carboxílico como resina termoplástica (B), las propiedades de barrera para la gasolina se mejoran, más que en un componente moldeado convencional. Esto es también más preferible, en comparación con un sistema en el que se mezclan polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más y la resina de barrera (A), porque la resistencia al choque, del componente moldeado obtenido para un depósito de combustible es mejor.

## ES 2 282 092 T3

Cuando se usa una poliolefina modificada con ácido borónico como resina termoplástica (B), la compatibilidad con la resina de barrera (A) es alta, y, especialmente cuando se usa EVOH como resina de barrera (A), el EVOH muestra una excelente dispersabilidad. Por consiguiente, la resistencia mecánica, tal como la resistencia al choque, es excelente y pueden proporcionarse elevadas propiedades de barrera para la gasolina y de resistencia a disolventes orgánicos, al componente moldeado para un depósito de combustible. Por tanto, esta composición es particularmente preferible.

El componente moldeado montado en un depósito de combustible es moldeado a partir de una composición de resina que comprende preferentemente de 5 a 70% en peso de la resina de barrera (A) y de 30 a 95% en peso de la resina termoplástica (B), más preferentemente de 10 a 60% en peso de la resina de barrera (A) y de 40 a 90% en peso de la resina termoplástica (B), y lo más preferentemente de 20 a 50% en peso de la resina de barrera (A) y de 50 a 80% en peso de la resina termoplástica (B).

Tal componente moldeado proporciona un depósito de combustible que tiene una excelentes propiedades de barrera para la gasolina, resistencia mecánica y propiedades de fusión térmica entre el componente moldeado y el cuerpo del depósito de combustible.

Cuando el contenido de la resina de barrera (A) es menor que 5% en peso y el contenido de la resina termoplástica (B) es más del 95%, las propiedades de barrera para la gasolina del componente moldeado pueden mejorarse de forma insuficiente. Cuando el contenido de la resina de barrera (A) es mayor que el 70% en peso y el contenido de la resina termoplástica (B) es menor que el 30% en peso, la resistencia al choque, la resistencia a la fatiga y las propiedades de fusión térmica del componente moldeado pueden ser insatisfactorios.

En el componente moldeado usado en la presente invención, si se usa una composición de resina en la que la resina de barrera (A) está en una fase continua y la resina termoplástica (B) está en una fase dispersa, las propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible, la resistencia al choque y la resistencia a la fatiga pueden mejorarse de forma insuficiente. Para el componente moldeado para un depósito de combustible de la presente invención, es preferible usar una composición de resina en la que tanto la resina de barrera (A) como la resina termoplástica (B) están en la fase continua, o una composición de resina en la que la resina de barrera (A) está en una fase dispersa y la resina termoplástica (B) está en una fase continua. En particular, lo más preferible es usar una composición de resina en la que la resina de barrera (A) está en una fase dispersa y la resina termoplástica (B) está en una fase continua, porque esto hace que el componente moldeado sea excelente en relación tanto con las propiedades de barrera como con la resistencia mecánica.

Cuando el componente moldeado está formado de una composición de resina mezclada que comprende la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B), es preferible que la resina termoplástica (B) comprenda un agente compatibilizante (C) y una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de 11 o menos distinto del agente compatibilizante (C), y que la relación de mezcla de los componentes (A), (C) y (D) sea de 5 a 70% en peso para (A), de 1 a 85% en peso para (C), y de 10 a 94% en peso para (D). Tal característica mejora la compatibilidad entre la capa de resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D) y puede proporcionar a la composición de resina resultante una morfología estable.

Cuando el contenido de la resina de barrera (A) es menor que 5% en peso, las propiedades de barrera para la gasolina del componente moldeado pueden mejorarse de forma insuficiente. Cuando el contenido de la resina de barrera (A) es mayor que el 70% en peso, la resistencia al choque, la resistencia a la fatiga y las propiedades de fusión térmica del componente moldeado pueden ser insuficientes.

Cuando el contenido de agente compatibilizante (C) es menor que el 1% en peso, la compatibilidad entre la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D) puede ser insuficiente. Cuando el contenido de agente compatibilizante (C) es mayor que el 85% en peso, las relaciones de resina de barrera (A) y resina termoplástica (D) a la cantidad total de composición de resina se hacen bajas. Por consiguiente, el comportamiento, tal como las propiedades de barrera proporcionadas por la resina de barrera y la moldeabilidad del material fundido, la resistencia mecánica y las propiedades de fusión térmica proporcionadas por la resina termoplástica (D), pueden deteriorarse.

Cuando el contenido de resina termoplástica (D) es menor que el 10% en peso, la moldeabilidad del material fundido, la resistencia mecánica, las propiedades de fusión térmica o similares, pueden mejorar de forma insatisfactoria. La poliolefina es preferible como resina termoplástica (D). Un contenido de poliolefina menor que el 10% en peso puede tener como resultado unas características mecánicas y unas propiedades de fusión térmica insuficientes, aunque la poliolefina tenga estas propiedades. Además, puede no conseguirse una ventaja económica. Cuando el contenido de resina termoplástica (D) es más del 94% en peso, las propiedades de barrera para la gasolina del componente moldeado pueden mejorar de forma insuficiente.

En el componente moldeado para un depósito de combustible de la presente invención, si se usa una composición de resina en la que la resina de barrera (A) está en una fase continua y el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) están en una fase dispersa, entonces las propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible, la resistencia al choque y la resistencia a la fatiga pueden mejorarse de forma insuficiente. Para el componente moldeado para un depósito de combustible de la presente invención, es preferible usar una composición de resina en la que la resina de barrera (A) está en una fase dispersa y el agente compatibilizante (C) y/o la resina termoplástica (D) están en una fase continua. En particular, lo más preferible es usar una composición de resina en la

## ES 2 282 092 T3

que la resina de barrera (A) está en una fase dispersa y el agente compatibilizante (C) y/o la resina termoplástica (D) están en una fase continua, porque esto hace que el componente moldeado sea excelente tanto en las propiedades de barrera como en resistencia mecánica.

5 Cuando se usa EVOH como resina de barrera (A), y la resina de poliamida (C4) y la poliolefina modificada con ácido carboxílico (preferentemente una sal metálica de la misma) (C2) se usan con agente compatibilizante (C), entonces la relación de mezcla en peso de la resina de barrera (A), el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) se determina de forma que satisfaga las siguientes ecuaciones (1) a (4).

10 
$$0,6 \leq W(A + D)/W(T) \leq 0,995 \quad (1)$$

$$0,005 \leq W(C4 + C2)/W(T) \leq 0,4 \quad (2)$$

15 
$$0,5 \leq W(D)/W(A + D) \leq 0,99 \quad (3)$$

20 
$$0,02 \leq W(C4)/W(C4 + C2) \leq 0,98 \quad (4)$$

en las que W (A + D) es el peso total de (A) y (D) en la composición; W (C4) es el peso de poliamida (C4) en la composición; W (C4 + C2) es el peso total de poliamida (C4) y poliolefina modificada con ácido carboxílico (C2) en la composición; W (D) es el peso de (D) en la composición; y W (T) es el peso total de la composición.

25 Preferentemente,

$$0,65 \leq W(A + D)/W(T) \leq 0,99 \quad (1')$$

30 
$$0,01 \leq W(C4 + C2)/W(T) \leq 0,35 \quad (2')$$

$$0,55 \leq W(D)/W(A + D) \leq 0,98 \quad (3')$$

35 
$$0,04 \leq W(C4)/W(C4 + C2) \leq 0,96 \quad (4')$$

40 y, más preferentemente,

$$0,70 \leq W(A + D)/W(T) \leq 0,985 \quad (1'')$$

45 
$$0,015 \leq W(C4 + C2)/W(T) \leq 0,30 \quad (2'')$$

$$0,6 \leq W(D)/W(A + D) \leq 0,97 \quad (3'')$$

50 
$$0,05 \leq W(C4)/W(C4 + C2) \leq 0,95 \quad (4'')$$

55 Cuando W (A + D)/W (T) excede de 0,995, o W (C4 + C2)/W(T) es menor que 0,005, entonces la compatibilidad entre EVOH (A) y la resina termoplástica (D) se deteriora, de forma que no pueden obtenerse los efectos de la presente invención. Cuando W (A + D)/W (T) es menor que 0,6 o W (C4 + C2)/W(T) es mayor que 0,4, entonces las relaciones de la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (D) respecto del peso total de la composición se hacen bajas. Por tanto, el comportamiento tal como las propiedades de barrera, que son una característica de la resina de barrera, y la moldeabilidad del material fundido, que es una característica de la resina termoplástica (D), pueden deteriorarse.

60 Cuando W(C4)/W (C4 + C2) es menor que 0,02, la compatibilidad entre EVOH (A) y la resina de poliamida (C4) se deteriora. Cuando W(C4)/W (C4 + C2) es mayor que 0,98, la compatibilidad entre la poliolefina modificada con ácido carboxílico (C2) y la resina termoplástica (D) se deteriora. El deterioro del agente compatibilizante entre los componentes conduce al deterioro de la resistencia mecánica o de las propiedades de barrera de la propia composición de resina.

65 Además, es preferible que la relación de mezcla en peso de W(C4)/W(C4 + C2) de resina de poliamida (C4) y poliolefina modificada con ácido carboxílico (C2) no sea mayor que 0,5 con miras a la estabilidad térmica, más

## ES 2 282 092 T3

preferentemente no mayor que 0,45, y lo más preferentemente no mayor que 0,4. Un relación de mezcla en peso de  $W(C4)/W(C4 + C2)$  en estos márgenes mejora la estabilidad del fundido de la composición de resina, y puede obtenerse un objeto moldeado con un buen aspecto por moldeo en fusión durante un tiempo prolongado. Así, se mejora la productividad. La razón de ello no está clara, pero se cree que la reacción entre el EVOH y la resina de poliamida afecta negativamente a la estabilidad del fundido.

Para el componente moldeado para un depósito de combustible usado en la presente invención, es preferible usar una composición de resina en la que la resina termoplástica (D) esté en una fase continua y el EVOH (A) esté en una fase dispersa. Cuando tal composición de resina se usa para el moldeo, se obtiene un componente moldeado para un depósito de combustible con propiedades de barrera para la gasolina mejoradas. Aumentar el valor de  $W(D)/W(A + D)$  o aumentar la relación de la viscosidad del fundido de  $(A)/(D)$  puede proporcionar tal forma de dispersión. El valor de  $W(D)/W(A + D)$  es preferentemente 0,5 o más y 0,99 o menos, más preferentemente 0,55 o más y 0,98 o menos, y lo más preferentemente 0,6 o más y 0,97 o menos. Cuando el valor de  $W(D)/W(A + D)$  es menor que 0,5, es difícil que la resina termoplástica (D) forme una fase continua, de forma que la resistencia al choque puede ser insuficiente. Cuando el valor de  $W(D)/W(A + D)$  es mayor que 0,99, las propiedades de barrera para la gasolina pueden ser insuficientes.

### *Método para producir un componente moldeado en capa simple*

El componente moldeado usado en la presente invención puede ser obtenido fácilmente fundiendo y mezclando los componentes con un aparato normal de amasado de material fundido. El método para mezclar los componentes no está limitado a uno en concreto. Por ejemplo, puede usarse el método siguiente. La resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B), o la resina de barrera (A), el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) se combinan de forma apropiada. La mezcla se funde y se amasa mediante una extrusora de tornillo simple o de tornillos gemelos, o similar, se conforma en granza y se seca. Alternativamente, es posible introducir granza de la resina de barrera (A) y granza de resina termoplástica (B) en una máquina moldeadora para amasarlas en la máquina moldeadora. En la operación de fusión y mezclado, la mezcla puede ser no uniforme y se mezclan los geles y ojos de pescado que se generan. Por tanto, el mezclado y la formación de granza se realizan preferentemente mediante una extrusora que tiene un grado elevado de amasado, y es preferible sellar la abertura de la tolva con gas nitrógeno y extruir la mezcla a baja temperatura.

Como método para producir el componente moldeado usado en la presente invención, puede usarse, por ejemplo, un método de moldeo adecuado en el campo de las poliolefinas regulares, pero no está limitado a un método en particular. Sin embargo, lo más preferible es moldear una parte o la totalidad del componente moldeado para un depósito de combustible mediante moldeo por inyección, porque los componentes moldeados para un depósito de combustible, tales como piezas de conexión, taponos y válvulas, tienen generalmente una forma compleja.

### *Componente moldeado en capas múltiples*

Un componente moldeado en capas múltiples usado en la presente invención incluye la capa de resina de barrera (A) y la capa de resina termoplástica (B). Una estructura en capas múltiples de la capa de resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B) puede proporcionar tanto las propiedades derivadas de la resina termoplástica (B), tales como las propiedades de fusión térmica y la resistencia mecánica, p. ej. la resistencia al choque, como las propiedades derivadas de la capa de resina de barrera (A), tal como las propiedades de barrera para la gasolina y la resistencia a los disolventes orgánicos.

Como se describió anteriormente, cuando el componente moldeado se obtiene estratificando la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B), la adhesión entre las capas puede mejorarse incorporando el agente compatibilizante (C) en la capa de resina de barrera (A) o usando una composición de resina que comprende el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de 11 o menos distinto del agente compatibilizante (C) como resina termoplástica (B).

### *Capa de resina de barrera (A)*

Como capa de resina de barrera (A) puede usarse una capa de resina de poli(alcohol vinílico) (A1), una capa de resina de poliamida (A2), o una capa de policetona alifática (A3). Es preferible una capa de resina de poli(alcohol vinílico) (A1). En particular, es preferible EVOH, y lo más preferible es una capa de EVOH que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de 85% o más.

Una composición de resina de barrera que comprende la resina de barrera (A), el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (B) puede ser usada como capa de resina de barrera (A) para evitar la desestratificación de la capa de resina termoplástica (B).

Como agente compatibilizante (C) usado en la composición de resina de barrera (A), es preferible al menos una resina elegida entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de 40% o más, una poliolefina modificada con ácido carboxílico y una poliolefina modificada con ácido borónico.

La resina termoplástica (D) no es un componente esencial, pero es preferible usar la resina termoplástica (D) porque la resistencia mecánica de la capa de resina de barrera (A) y la adhesión a la capa de resina termoplástica

## ES 2 282 092 T3

(B) puede mejorarse aún más incorporando la resina termoplástica (D). Además, es posible conseguir ventajas en los costes eligiendo una resina adecuada.

5 La composición de resina de barrera comprende preferentemente de 10 a 80% en peso de resina de barrera (A), de 1 a 90% en peso de agente compatibilizante (C) y de 0 a 89% en peso de resina termoplástica (D) para mejorar las propiedades de barrera para la gasolina y la adhesión entre las capas.

10 El contenido de resina de barrera (A) (lo más preferentemente EVOH) es preferentemente de 10 a 80% en peso. El límite inferior del contenido es preferentemente 20% en peso o más, más preferentemente 30% en peso o más. El límite superior del contenido de resina de barrera (A) es preferentemente 70% en peso o menos, más preferentemente 60% en peso o menos. Cuando el contenido de la resina de barrera (A) es menor que el 10% en peso, no pueden obtenerse propiedades de barrera para la gasolina suficientes. Cuando el contenido es más del 80% en peso, la adhesión a la resina termoplástica (B) puede mejorarse insuficientemente.

15 El contenido de agente compatibilizante (C) es preferentemente de 1 a 90% en peso. El límite inferior del contenido es preferentemente 3% en peso o más, más preferentemente 5% en peso o más. El límite superior del contenido de agente compatibilizante (C) es preferentemente 80% en peso o menos, más preferentemente 70% en peso o menos. Cuando el contenido de agente compatibilizante (C) es menor que 1% en peso, la adhesión a la resina termoplástica (B) puede mejorarse de forma insuficiente. Cuando el contenido es más del 90% en peso, no pueden obtenerse propiedades de barrera para la gasolina suficientes.

20 El límite inferior del contenido de resina termoplástica (D) es preferentemente 1% en peso o más, más preferentemente 5% en peso o más. El límite superior del contenido de resina termoplástica (D) es preferentemente 80% en peso o menos, más preferentemente 70% en peso o menos. Cuando el contenido de resina termoplástica (D) es mayor que 89% en peso, las propiedades de barrera para la gasolina son insuficientes.

### *Resina termoplástica (B)*

30 Los ejemplos de resina termoplástica (B) que tiene un parámetro de solubilidad de 11 o menos, usada en el componente moldeado en capas múltiples usado en la presente invención, incluyen resinas de poliolefina, resinas de estireno y resina de poli(cloruro de vinilo). Dado que generalmente se usa una resina de poliolefina para la capa más externa del cuerpo de depósito de combustible, las propiedades de fusión térmica entre el cuerpo del depósito de combustible y el componente moldeado para el depósito de combustible son insuficientes cuando el parámetro de solubilidad de la resina termoplástica (B) excede de 11.

35 Los ejemplos de resina de poliolefina incluyen homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas tales como polietileno de alta densidad o de baja densidad, polipropileno, y polibuteno-1, y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas elegidas entre el grupo consistente en etileno, propileno, buteno-1 y hexeno-1. Los ejemplos de las mismas incluyen también  $\alpha$ -olefinas copolimerizadas con diolefina, compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo y acetato de vinilo, y ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico. Además, también son preferibles poliolefinas modificadas con ácido borónico. Los ejemplos de resinas de estireno incluyen poliestireno, resina de copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), resina de copolímero de acrilonitrilo y estireno (AS), copolímeros de bloques con estireno e isobutileno, copolímeros con estireno y butadieno o copolímeros de bloques con estireno e isopreno. Entre estos, la resina de poliolefina es la más preferible a la vista de las propiedades de fusión térmica y la resistencia mecánica del componente moldeado, y de sus ventajas económicas. Las resinas anteriormente expuestas pueden usarse solas o en combinación de dos o más como resina termoplástica (B).

50 En particular, es preferible usar al menos una elegida entre el grupo consistente en polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más, un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de 40% o más, una poliolefina modificada con ácido carboxílico y una poliolefina modificada con ácido borónico.

55 Cuando se usa polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más como resina termoplástica (B), el componente moldeado en capas múltiples para un depósito de combustible de la presente invención no puede ser dotado de una elevada resistencia mecánica, porque la adhesión entre capas a la capa de EVOH (A) no es elevada. Sin embargo, la capa más externa del cuerpo de depósito de combustible hecho de una resina termoplástica se hace normalmente de polietileno de alta densidad, de forma que tal característica mejora especialmente las propiedades de fusión térmica. La densidad del polietileno es preferentemente 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más. Cuando la densidad es menor que 0,93 g/cm<sup>3</sup>, la resistencia mecánica del componente moldeado en capas múltiples para un depósito de combustible puede ser insuficiente.

60 Cuando se usa una poliolefina modificada con ácido carboxílico o una poliolefina modificada con ácido borónico como resina termoplástica (B), las propiedades de fusión térmica entre el componente moldeado en capas múltiples para un depósito de combustible y el cuerpo del depósito de combustible se deterioran hasta cierto punto, en comparación con el polietileno de una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más. Por otra parte, son preferibles por cuanto puede obtenerse un componente moldeado en capas múltiples con una excelente resistencia mecánica, porque puede conseguirse una alta adhesión con la capa de resina de barrera (A).

## ES 2 282 092 T3

Una capa de composición de resina que comprende el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) puede usarse preferentemente como capa de resina termoplástica (B) para mejorar la resistencia mecánica del componente moldeado obtenido para un depósito de combustible y mejorar las propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible. Tal composición de resina puede proporcionar un comportamiento que es intermedio entre el comportamiento proporcionado por la resina termoplástica (B) que comprende el agente compatibilizante (C) solo y la resina termoplástica (B) que comprende la resina termoplástica (D) sola. Más específicamente, la capa de composición de resina proporciona generalmente propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible más bajas que la resina termoplástica (B) que comprende el agente compatibilizante (C) solo, pero puede proporcionar un objeto moldeado mejor que la resina termoplástica (B) que comprende el agente compatibilizante (C) solo. Por otra parte, la capa de composición de resina proporciona generalmente una adhesión con la capa de resina de barrera (A) más baja que la resina termoplástica (B) que comprende el agente compatibilizante (C) solo, pero puede proporcionar un objeto moldeado mejor que la resina termoplástica (B) que comprende la resina termoplástica (D) sola. Así pues, es preferible usar la composición de resina que comprende el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) como resina termoplástica (B) porque puede obtenerse un objeto moldeado excelente que tiene las ventajas tanto de unas buenas propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible como de una buena adhesión con la resina de barrera (A).

Como agente compatibilizante (C), es preferible usar al menos una resina elegida entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de 40% o más, una poliolefina modificada con un ácido carboxílico y una poliolefina modificada con un ácido borónico. Entre estas, es preferible una poliolefina modificada con ácido carboxílico o una poliolefina modificada con ácido borónico.

Como resina termoplástica (D), el polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más es el más preferible, en vista de la resistencia mecánica del componente moldeado en capas múltiples para un depósito de combustible y las propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible. Una densidad menor que 0,93 g/cm<sup>3</sup> puede mejorar la resistencia mecánica, tal como la resistencia al choque, de manera insuficiente. Cuando se usa polietileno que tiene una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> o más como resina termoplástica (D), el componente moldeado para un depósito de combustible que tiene tal característica tiene propiedades de barrera para la gasolina mejoradas en comparación con un objeto moldeado convencional, aunque la resistencia al choque no es mejor que la del objeto convencional.

Preferentemente, la resina termoplástica (B) está formada por una composición de resina que comprende de 1 a 99% en peso de agente compatibilizante (C) y de 99 a 1% en peso de resina termoplástica (D). Cuando el contenido de agente compatibilizante (C) es menor que 1% en peso, la adhesión entre la capa de EVOH (A) y la capa de resina termoplástica (B) puede ser mejorada de forma insuficiente. La resistencia mecánica del componente moldeado en capas múltiples resultante para un depósito de combustible puede ser escasa. Cuando el contenido de resina termoplástica (D) es menor que 1% en peso, las propiedades de fusión térmica del componente moldeado en capas múltiples para un depósito de combustible pueden ser mejoradas de forma insuficiente.

### *Adición de carga inorgánica*

Puede añadirse una carga inorgánica a la capa de resina de barrera (A) o bien a la capa de resina termoplástica (B), o a ambas. Es preferible añadir una carga inorgánica a la capa de resina de barrera (A) para que puedan mejorarse las propiedades de barrera para la gasolina. La adición de una carga inorgánica a la capa de resina termoplástica (B) da lugar a la mejora de la resistencia mecánica y de la resistencia a los disolventes orgánicos, para lo que es típica una reducción del hinchamiento debido a la gasolina.

Los ejemplos preferibles no limitantes de carga inorgánica usada en la presente invención incluyen mica, sericita, escama de vidrio y talco. Estas cargas inorgánicas pueden ser usadas solas o en forma de mezcla de varias cargas inorgánicas.

El contenido de carga inorgánica en la presente invención es preferentemente de 1 a 50% en peso. El límite inferior del contenido es preferentemente 5% en peso o más, más preferentemente 10% en peso o más, y lo más preferentemente 15% en peso o más. Además, el límite superior del contenido es preferentemente 45% en peso o menos, más preferentemente 40% en peso o menos. Cuando el contenido es menor que 1% en peso, la resistencia mecánica y las propiedades de barrera para la gasolina pueden mejorarse de forma insuficiente. Por otra parte, cuando excede del 50% en peso, es fácil que ocurran anomalías de flujo durante el moldeo, lo que puede provocar filamentos o costuras, y por tanto puede que no sea posible obtener un objeto moldeado que tenga un buen aspecto.

### *Estructura de capas del componente moldeado en capas múltiples*

La estructura de capas del componente moldeado en capas múltiples usado en la presente invención no está limitada a una estructura en particular, pero, por ejemplo, son preferibles (exterior) A/B (interior), (exterior) B/A/B (interior), (exterior) B/A/B/A/B (interior), en donde A es la capa de resina de barrera (A) y B es la capa de resina termoplástica (B). En particular, cuando el componente moldeado en capas múltiples es moldeado con una máquina de moldeo de dos colores, es preferible una estructura A/B a causa de la facilidad del moldeo, y la estructura (exterior) A/B (interior) es la más preferible por la resistencia al agrietamiento por esfuerzo del componente moldeado. Por otra parte, cuando

## ES 2 282 092 T3

el componente moldeado de capas múltiples es moldeado por moldeo por co-inyección, es preferible una estructura (exterior) B/A/B (interior) debido a la facilidad del moldeo, la facilidad de diseño del molde y las ventajas en los costes. En el presente texto, (interior) se refiere al lado de la capa interior, o sea la capa del lado que está en contacto directo con el combustible. Además, la capa de resina termoplástica (B) puede estar formada por una diversidad de capas, siempre y cuando no se vean afectados los efectos de la presente invención. La diversidad de capas puede incluir una capa de resina adhesiva y una capa de resina de poliolefina, o puede incluir una capa de composición de resina (p. ej. capa recuperada) que comprende una mezcla de la resina termoplástica (B) y la resina de barrera (A), y una capa de resina de poliolefina.

El espesor de la resina de barrera (A) no está limitado a un valor en particular. Sin embargo, preferentemente el espesor de la capa de resina de barrera (A) es de 0,5 a 50% del espesor total de todas las capas, cuando la capa de resina de barrera (A) está sustancialmente formada por tan solo la barrera (A), a la vista del espesor de cada capa, las propiedades de barrera para la gasolina y la resistencia mecánica. El espesor de la capa de resina de barrera (A) es preferentemente del 1 al 40% del espesor total de todas las capas, e incluso más preferentemente del 3 al 30%.

Cuando la capa de resina de barrera (A) es una composición de resina, las propiedades de barrera para la gasolina del componente moldeado de capas múltiples pueden variarse cambiando el contenido del componente (A) en la relación de mezcla, incluso cuando la relación en el espesor de la capa de resina de barrera (A) y la capa de resina termoplástica (B) no haya cambiado. Más concretamente, cuando la relación de mezcla del componente (A) en la capa de resina de barrera (A) es grande, pueden mantenerse las propiedades de barrera para la gasolina incluso aunque el espesor de la capa de resina de barrera (A) sea pequeño. Sin embargo, cuando la relación de mezcla del componente (A) en la capa de resina de barrera (A) es pequeña, el espesor de la capa de resina de barrera (A) se ha de aumentar para mantener las propiedades de barrera para la gasolina. Así pues, el espesor preferible de la capa de resina de barrera (A) depende de la composición de la capa de resina de barrera (A). Sin embargo, en general, el espesor de la capa de composición de resina (A) es preferentemente de 30 a 90% del espesor total de todas las capas, más preferentemente de 35 a 85% del espesor total de todas las capas, y lo más preferentemente de 40 a 80%.

### *Producción del componente moldeado de capas múltiples*

Si el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) se mezclan con la capa de resina de barrera (A) y la capa de resina termoplástica (B) usada en la presente invención, o si la capa de resina de barrera (A) y la capa de resina termoplástica (B) son composiciones de resina que comprenden una carga inorgánica, puede obtenerse fácilmente una composición de resina deseada fundiendo y mezclando los componentes mediante un aparato de amasado de material fundido. El método para la mezcla de los componentes no se limita a uno en concreto. Por ejemplo, la mezcla se funde y se amasa mediante una extrusora de tornillo simple o de tornillos gemelos, o similar, se conforma en granza y se seca. En la operación de fusión y mezclado, la mezcla puede ser no uniforme y se mezclan los geles y ojos de pescado que se generan. Por tanto el mezclado y la formación de granza se realizan preferentemente mediante una extrusora que tiene un grado elevado de amasado, y es preferible sellar la abertura de la tolva con gas nitrógeno y extruir la mezcla a baja temperatura.

Como método para producir el componente moldeado de capas múltiples usado en la presente invención, puede usarse por ejemplo un método de moldeo adecuado del campo de las poliolefinas. Sin embargo, lo más preferible es moldear el componente moldeado de capas múltiples mediante moldeo por inyección en capas múltiples, porque los componentes moldeados para un depósito de combustible, tal como piezas de conexión, tapones y válvulas, tienen generalmente una forma compleja. Los ejemplos no limitantes de moldeo por inyección en capas múltiples incluyen moldeo de dos colores, moldeo por inyección con inserto y moldeo por co-inyección, y un método adecuado se elige de acuerdo con la forma del objeto moldeado deseado.

El moldeo de dos colores se refiere al moldeo en el que se usa por ejemplo una máquina de moldeo que tiene dos juegos de mecanismos de inyección, la resina de barrera (A) o la resina termoplástica (B) que se funde se inyecta en un molde individual y después se inyecta la resina termoplástica (B) o la resina de barrera (A). Aunque en el moldeo de dos colores, convencionalmente un sistema en el que se usa un molde que puede invertirse, puede elegirse un sistema de retroceso de núcleo en caso apropiado. Así, el moldeo de dos colores no se limita a esto. Lo que sigue es un ejemplo del sistema de molde inverso. (1) En primer lugar, después de que la resina termoplástica (B) es inyectada, el molde se invierte y entonces se inyecta la resina de barrera (A). Así, puede obtenerse una estructura en capas de A/B en la que A es la capa de resina de barrera (A) y B es la capa de resina termoplástica (B); y (2) después de que la resina termoplástica (B) es inyectada, el molde se invierte y subsiguientemente se inyecta la resina de barrera (A). Entonces, la boquilla se invierte de nuevo y se inyecta la resina termoplástica (B). Así, puede obtenerse una estructura en tres capas de B/A/B. Sin embargo, no hay limitación para este método.

El moldeo por inyección con inserto se refiere a un moldeo en el que un objeto moldeado que ha sido moldeado de antemano es montado en un molde y después se realiza el moldeo por inyección. Por ejemplo, se obtiene de antemano un objeto moldeado hecho de la resina de barrera (A) o un objeto moldeado hecho de la resina termoplástica (B) mediante moldeo por inyección. Después, el objeto moldeado se monta en una máquina de moldeo por inyección con inserto, y se inyecta la resina termoplástica (B) y/o la resina de barrera (A). Así, puede obtenerse un objeto moldeado que tiene una estructura de dos capas de A/B o un objeto moldeado que tiene una estructura de tres capas de B/A/B. Sin embargo, no hay limitación para este método.

El moldeo por co-inyección se refiere al moldeo siguiente. Usando una máquina de moldeo que tiene, por ejemplo, dos cilindros de inyección se lleva a cabo una operación de sujeción a un molde simple. La resina de barrera (A) fundida y la resina termoplástica (B) fundida se inyectan desde los correspondientes cilindros de inyección en una boquilla circular concéntrica alternativamente a tiempos diferentes o en una boquilla circular concéntrica al mismo tiempo. Por ejemplo, (1) en primer lugar se inyecta la capa de resina termoplástica (B) para las capas interior y exterior, y después se inyecta la resina de barrera (A) para la capa intermedia. Así, puede obtenerse un objeto moldeado que tiene una estructura en tres capas de B/A/B. Alternativamente, (2) en primer lugar se inyecta la resina termoplástica (B) para las capas interior y exterior, y se inyecta la resina de barrera (A), y, simultáneamente o a continuación, se inyecta de nuevo la resina termoplástica (B). Así, puede obtenerse un objeto moldeado que tiene una estructura en cinco capas de B/A/B/A/B. Sin embargo, no hay limitación a este método.

*Componente moldeado y depósito de combustible en el que se monta el componente moldeado*

El depósito de combustible de la presente invención es un depósito que puede acomodar no solo gasolina sino también la llamada gasolina oxigenada, como es la gasolina que contiene alcohol y la gasolina que contiene MTBE, e incluye un cuerpo de depósito de combustible y un componente moldeado que se monta en el cuerpo del depósito de combustible.

El cuerpo del depósito de combustible está formado preferentemente de resina termoplástica. En general, es preferible que el depósito de combustible esté formado por una resina que tiene una estructura en capas múltiples que incluye una capa de resina de barrera como capa intermedia, y una capa de poliolefina como capa más externa, a la vista de la resistencia mecánica del depósito de combustible. Como capa de resina de barrera es preferible el EVOH, y el EVOH que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de 90% o más es más preferible. Como poliolefina para la capa más externa, es preferible el polietileno de alta densidad.

El método para montar el componente moldeado en el cuerpo del depósito de combustible no está limitado a un método en particular. Por ejemplo, puede usarse el montaje atornillando o por inserción, o el montaje por fusión térmica. En particular, la fusión térmica es preferible en vista de la reducción del número de procesos para la fijación, y de la supresión de las fugas de combustible desde la parte de montaje.

El componente moldeado usado en la presente invención se refiere a un componente moldeado que está montado en el cuerpo del depósito de combustible. Los ejemplos no limitantes de los mismos incluyen una pieza de conexión para un depósito de combustible, un tapón para un depósito de combustible y una válvula para un depósito de combustible. Una pieza de conexión para un depósito de combustible y una válvula para un depósito de combustible son preferibles.

El componente moldeado puede ser usado como pieza de conexión del componente moldeado en forma de una pieza de conexión para un depósito de combustible montado en un cuerpo de depósito de combustible o además en forma de una pieza de conexión en la cual se monta un tubo flexible para el transporte de combustible. Sin embargo, la forma no se limita a esta. Los ejemplos del método para montar la pieza de conexión en el cuerpo del depósito de combustible incluyen el montaje roscando o por inserción, y el montaje por fusión térmica. En particular, la fusión térmica es preferible a la vista de la reducción del número de procesos para la fijación y de la supresión de las fugas de combustible desde la parte de conexión. Por consiguiente, es particularmente preferible que la pieza de conexión tenga unas excelentes propiedades de fusión térmica con el cuerpo del depósito de combustible. Para suprimir las fugas de combustible desde la parte en la que la pieza de conexión está montada en el cuerpo del depósito de combustible, es particularmente preferible que la pieza de conexión tenga unas excelentes propiedades de barrera para la gasolina. Además, es preferible que la pieza de conexión tenga una excelente resistencia al agrietamiento por esfuerzo, y resistencia a los disolventes orgánicos, en vista del uso continuado durante un largo tiempo del componente moldeado para un depósito de combustible, es decir, el tiempo de vida útil del producto.

En una realización preferida como pieza de conexión para un depósito de combustible, un tubo flexible para el transporte de combustible se conecta además a la pieza de conexión para un depósito de combustible conectada al cuerpo del depósito de combustible. Por tanto, se genera una carga continua contra la pieza de conexión debido a la vibración del propio depósito de combustible o la vibración del tubo de transporte cuando el automóvil está en marcha, cuando se suministra combustible desde el depósito de combustible al motor, o cuando se introduce el combustible desde una abertura de suministro de combustible al depósito de combustible. Desde estos puntos de vista, es deseable que la pieza de conexión para un depósito de combustible tenga unas excelentes resistencia al choque, resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia a los disolventes orgánicos.

Un tapón para un depósito de combustible se usa como tapa de cierre para la abertura de llenado de combustible. El tapón puede conectarse por cualquier método. Por ejemplo, es posible enroscarlo o insertarlo, pero es preferible enroscarlo. Actualmente, el tapón para un depósito de combustible se hace normalmente de metal. Sin embargo, en los últimos años se han venido usando cada vez más los tapones hechos de resina termoplástica, debido a su bajo peso y con el fin de reciclarlos. Una abertura de carga de combustible, que está conectada al depósito de combustible por medio de un tubo de combustible y la pieza de conexión para un depósito de combustible, provoca convencionalmente el problema de contaminación con óxido metálico al depósito de combustible debido a la formación de herrumbre que tiene lugar en el tapón para un depósito de combustible hecho de metal. Desde este punto de vista, los tapones hechos de una resina termoplástica son importantes. Tal tapón para un depósito de combustible tiene preferentemente unas

excelentes propiedades de barrera para la gasolina, resistencia a los disolventes orgánicos y resistencia al agrietamiento por esfuerzo, y más preferentemente tiene una excelente resistencia mecánica, tal como la resistencia al roce debido a las repetidas operaciones de apertura y cierre.

5 Además, también es preferible como realización de la presente invención un depósito de combustible en el que un componente hecho de una resina termoendurecible (E) se monta en un cuerpo de depósito de combustible dotado de un componente moldeado de una sola capa o de capas múltiples por medio del componente moldeado. El depósito de combustible que tiene esta estructura es preferible porque el componente hecho de la resina termoendurecible (E) tiene resistencia mecánica y unas excelentes propiedades de barrera para la gasolina, y el componente moldeado hecho de la composición de resina de la presente invención está presente entre el componente hecho de la resina termoendurecible (E) y el cuerpo del depósito de combustible de forma que puedan proporcionarse buenas propiedades de barrera para la gasolina. Como resina termoendurecible (E), es particularmente preferible usar resina de poli(óxido de metileno) en vista de la resistencia mecánica y las propiedades de barrera para la gasolina. El componente moldeado para un depósito de combustible montado en el depósito de combustible con estas características se usa preferentemente como válvula de seguridad para un depósito de combustible, aunque no se limita a ello.

El método para montar el componente hecho de resina termoendurecible (E) en un depósito de combustible por medio de un componente moldeado de una sola capa o de capas múltiples no está limitado a un método en particular. Por ejemplo, en primer lugar, se monta un componente moldeado en un cuerpo de depósito de combustible, y después se monta un componente para un depósito de combustible hecho de la resina termoendurecible (E) en el componente moldeado roscando o por inserción. Alternativamente, en primer lugar se monta un componente moldeado en una sola capa o en capas múltiples en un componente para un depósito de combustible hecho de la resina termoendurecible (E) y después este se monta en un cuerpo de depósito de combustible. Sin embargo, el método no está limitado a esto.

El método para montar un componente moldeado en capa única o en capas múltiples en un cuerpo de depósito de combustible no está limitado a un método en particular. Por ejemplo puede usarse el montaje roscando o mediante inserción, o el montaje mediante fusión térmica. En particular es preferible la fusión térmica en vista de la reducción del número de procesos para la fijación, y de la supresión de las fugas de combustible desde la porción de montaje.

El método para montar un componente moldeado en el componente hecho de la resina termoendurecible (E) no está limitado a un método en particular. Es preferible el roscado o la inserción. Es también preferible un método de recubrir la porción entre el componente hecho de la resina termoendurecible (E) y el depósito de combustible con la composición de resina usada en la presente invención. La adhesión entre la resina termoendurecible (E) y la composición de resina usada en la presente invención es generalmente baja. Por consiguiente, es preferible recubrir la superficie del componente hecha de la resina termoendurecible (E) con la composición de resina usada en la presente invención lo más posible, siempre y cuando ello no interfiera con la función del componente moldeado. Tal característica permite la supresión de la separación en la interfase entre el cuerpo del componente moldeado hecho de la resina termoendurecible (E) y la composición de resina de la presente invención.

Además, un método para recubrir el cuerpo del componente moldeado con la composición de resina usada en la presente invención no está limitado a un método en particular. Por ejemplo, los métodos preferibles son los siguientes. El componente hecho de la resina termoendurecible (E) que se prepara antes mediante moldeo por inyección o similar, se pone en un molde y la composición de resina de la presente invención se inyecta en el mismo con una máquina de moldeo por inyección para recubrimiento (método de inyección con inserto). Alternativamente, la resina termoendurecible (E) y la composición de resina usada en la presente invención son co-inyectadas para moldeo. El método de inyección con inserto es particularmente preferible.

### Ejemplos

En adelante, la presente invención se describirá mediante Ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los mismos.

### Materiales

La Tabla 1 muestra los componentes de resina usados para producir los componentes moldeados de los Ejemplos 1 a 25 y los Ejemplos Comparativos 1 a 19.

ES 2 282 092 T3

TABLA 1

	<b>Resina de barrera (A)</b>	
5	a-1	EVOH con un contenido de etileno de 44% en moles, un grado de saponificación de 99,5%. Propiedades de barrera para la gasolina: $0,004 \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ . MFR 1,3 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
10	a-2	EVOH con un contenido de etileno de 32% en moles, un grado de saponificación de 99,5%. Propiedades de barrera para la gasolina: $0,003 \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ . MFR 1,6 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
15	a-3	EVOH con un contenido de etileno de 44% en moles, un grado de saponificación de 99,5%. MFR 6 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
	<b>Resina termoplástica (B)</b>	
	b-1	Polietileno de alta densidad fabricado por Mitsui Chemicals, Inc. HZ3300F. Densidad $0,954 \text{ g}/\text{cm}^3$
20	b-2	Copolímero al azar de etileno y ácido metacrílico (EMAA). Copolímero ácido metacrílico 3,1% en moles. MFR 1,5 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
	b-3	Polietileno modif. con ácido borónico (preparado de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 1)
25	b-4	Polietileno con una densidad de $0,952 \text{ g}/\text{cm}^3$ . MFR 0,3 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
	b-5	Polietileno modificado con ácido maleico (Mitsubishi Chemical Modic H541)
30	b-6	Polietileno modificado con ácido borónico (preparado de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 3)
	<b>Agente compatibilizante (C)</b>	
35	c-1	Copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 89% en moles, un grado de saponificación de 97%. MFR 5 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
	c-2	Copolímero al azar de etileno y ácido metacrílico (EMAA) contenido de ácido metacrílico de 3,1% en moles. MFR 1,5 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
40	c-3	Polietileno de muy baja densidad modificado con ácido borónico (preparado de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 2)
	c-4	Polietileno modificado con ácido maleico (Mitsubishi Chemical Modic H541)
	c-5	Polietileno modificado con ácido borónico (preparado de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 3)
45	c-6	Copolímero al azar de etileno y ácido metacrílico (copolímero de ácido metacrílico 4,3% en moles) con una densidad de $0,94 \text{ g}/\text{cm}^3$ MFR 7 g/10 min (190°C - 2160 g de carga), punto de fusión 98°C
50	c-7	Sal metálica de copolímero al azar de etileno y ácido metacrílico (copolímero de ácido metacrílico 7,5% en moles) con una densidad de $0,94 \text{ g}/\text{cm}^3$ metal de neutralización: zinc, grado de neutralización: 40% MFR 1,1 g/10 min (190°C - 2160 g de carga), punto de fusión 94°C
55	<b>Resina termoplástica (D)</b>	
	d-1	Polietileno de alta densidad fabricado por Mitsui Chemicals, Inc. HZ3300F. Densidad $0,954 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Propiedades de barrera para la gasolina: $4000 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$
60	d-2	Polietileno con una densidad de $0,952 \text{ g}/\text{cm}^3$ . MFR 0,3 g/10 min (190°C - 2160 g de carga)
	d-3	Polietileno de alta densidad. MFR 2 g/10 min (190°C - 2160 g de carga) Punto de fusión 128°C Showa Denko HD 5050
	<b>Resina de poliamida</b>	
65	f-1	Copolímero 6-PA/12-PA poliamida 6/12 relación 80/20% en moles. Punto de fusión 200°C Ube Nylon 7024B

## ES 2 282 092 T3

### *Síntesis de la resina usada en la presente invención*

#### Ejemplo de Síntesis 1

- 5 El polietileno modificado con ácido borónico (b-3) (polietileno que tiene un grupo etilenglicol éster de ácido borónico en su terminal) mostrado en la Tabla 1 se preparó de la manera siguiente.

10 Mil gramos de polietileno {MFR de 0,3 g/10 min (a 210°C y una carga de 2160 g), 0,90 g/cm<sup>3</sup> de densidad, cantidad de dobles enlaces terminales 0,048 meq/g} y 2500 g de decalina se alimentaron en un matraz separable con un refrigerante, un agitador y un embudo de adición, y se realizó la desaireación reduciendo la presión a temperatura ambiente. A continuación, se llevó a cabo el purgado con nitrógeno. Después se añadieron 78 g de borato de trimetilo y 5,8 g de un complejo de boro-trietilamina y se dejó reaccionar durante 4 horas a 200°C. Después se conectó un sistema de destilación y se añadieron gota a gota 100 ml de metanol a velocidad baja. Una vez completa la adición de metanol, las impurezas con un bajo punto de ebullición, tales como metanol, borato de trimetilo y trietilamina, se separaron por destilación bajo presión reducida. Luego se añadieron 31 g de etilenglicol y se agitó durante 10 minutos, después de lo cual se llevaron a cabo la reprecipitación con acetona y el secado. De esta forma se obtuvo el polietileno modificado con ácido borónico (b-3) que tiene un contenido de grupo etilenglicol éster de ácido borónico de 0,027 meq/g y una MFR de 0,2 g/10 min.

#### 20 Ejemplo de Síntesis 2

25 El polietileno de muy baja densidad modificado con ácido borónico (c-3) (polietileno de muy baja densidad que tiene un grupo etilenglicol éster de ácido borónico en su terminal) que se indica en la Tabla 1 fue preparado de la forma siguiente.

30 Mil gramos de polietileno de muy baja densidad {MFR de 7 g/10 min (a 210°C y una carga de 2160 g), 0,89 g/cm<sup>3</sup> de densidad, una cantidad de dobles enlaces terminales de 0,048 meq/g} y 2500 g de decalina se alimentaron en un matraz separable con un refrigerante, un agitador y un embudo de adición, y se realizó la desaireación reduciendo la presión a temperatura ambiente. A continuación, se llevó a cabo el purgado con nitrógeno. Después se añadieron 78 g de borato de trimetilo y 5,8 g de un complejo de boro-trietilamina y se dejó reaccionar durante 4 horas a 200°C. Después se conectó un sistema de destilación y se añadieron 100 ml de metanol gota a gota a velocidad baja. Una vez completa la adición de metanol, las impurezas con un bajo punto de ebullición, tales como metanol, borato de trimetilo y trietilamina, se separaron por destilación bajo presión reducida. Luego se añadieron 31 g de etilenglicol y se agitó durante 10 minutos, después de lo cual se llevaron a cabo la reprecipitación con acetona y el secado. De esta forma se obtuvo el polietileno de muy baja densidad modificado con ácido borónico (c-3) que tiene un contenido de grupo etilenglicol éster de ácido borónico de 0,027 meq/g y una MFR de 5 g/10 min (a 210°C y una carga de 2160 g).

#### Ejemplo de Síntesis 3

40 El polietileno modificado con ácido borónico (b-6) (y (c-5)) (polietileno de alta densidad que tiene un grupo etilenglicol éster de ácido borónico en su terminal) que se indica en la Tabla 1 fue preparado de la forma siguiente.

45 Mil gramos de polietileno de alta densidad {MFR de 0,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g), 0,952 g/cm<sup>3</sup> de densidad, una cantidad de dobles enlaces terminales de 0,048 meq/g} y 2500 g de decalina se alimentaron en un matraz separable con un refrigerante, un agitador y un embudo de adición, y se realizó la desaireación reduciendo la presión a temperatura ambiente. A continuación, se llevó a cabo el purgado con nitrógeno. Después se añadieron 78 g de borato de trimetilo y 5,8 g de un complejo de boro-trietilamina y se dejó reaccionar durante 4 horas a 200°C. Después se conectó un sistema de destilación y se añadieron gota a gota 100 ml de metanol a velocidad baja. Una vez completa la adición de metanol, las impurezas con un bajo punto de ebullición, tales como metanol, borato de trimetilo y trietilamina, se separaron por destilación bajo presión reducida. Luego se añadieron 31 g de etilenglicol y se agitó durante 10 minutos, después de lo cual se llevaron a cabo la reprecipitación con acetona y el secado. De esta forma se obtuvo el polietileno de alta densidad modificado con ácido borónico (b-6) (y (c-5)) que tiene un contenido de grupo etilenglicol éster de ácido borónico de 0,027 meq/g y una MFR de 0,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g).

#### 55 *Medida de la cantidad de permeación de combustible de la resina*

La cantidad de permeación de combustible de la resina de barrera (A) se midió mediante los procedimientos (1) a (5) siguientes.

- 60 (1) Se usó BA-055 fabricado por Paxon (0,970 g/cm<sup>3</sup> de densidad, MFR = 0,03 g/10 min a 190°C y 2160 g de carga) como polietileno de alta densidad (HDPE) y ADMER GT-6A MFR 0,94 g/10 min (a 190°C y 2160 g de carga) fabricado por Mitsui Chemicals Inc. como resina adhesiva (Tie). El polietileno de alta densidad, la resina de barrera (A) y la resina adhesiva se alimentaron en extrusoras separadas y se obtuvo con un aparato de moldeo una lámina co-extruída que tiene una estructura de polietileno de alta densidad / resina adhesiva / resina de barrera (A) / resina adhesiva / polietileno de alta densidad (espesor 50  $\mu\text{m}$  / 5  $\mu\text{m}$  / 10  $\mu\text{m}$  / 5  $\mu\text{m}$  / 50  $\mu\text{m}$ ) con un espesor total de todas las capas de 120  $\mu\text{m}$ . El moldeo por extrusión de realizo de la forma siguiente. Para el polietileno de alta densidad se usó una extrusora de tornillo único con un diámetro de 65 mm y L/D = 24, a una temperatura de 170 a 210°C. Para la resina adhesiva, se usó una

## ES 2 282 092 T3

extrusora de tornillo único con un diámetro de 40 mm y  $L/D = 22$  a una temperatura de 160 a 210°C. Para la resina de barrera (A) se usó una extrusora de tornillo único con un diámetro de 40 mm y  $L/D = 22$  a una temperatura de 170 a 210°C. Una boquilla de alimentación de tipo bloque (600 mm de anchura) funcionó a 210°C. Así, se obtuvo la lámina co-extruída (a1).

(2) Una superficie de la lámina co-extruída (a1) se recubrió con una cinta de aluminio (nombre del producto: Alumiseal, fabricado por FP Kakou, propiedades de barrera para la gasolina =  $0 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ).

(3) La lámina co-extruída (a1) y la lámina co-extruída (b1) recubierta con la cinta de aluminio se cortó a un tamaño de 210 mm x 300 mm.

(4) Cada lámina cortada se plegó en el centro y dos lados fueron sellados por calor con un sellador Heat sealer T-230 fabricado por Fuji Impulse, ajustando la anchura del sellado en 10 mm con el dial 6. Así se produjo una bolsa.

(5) Después, en cada bolsa se introdujeron 200 ml de Ref. C tolueno/isooctano = 1/1) como gasolina modelo, desde el lado que no estaba sellado, y el lado desde el que se introdujo la gasolina fue sellado térmicamente ajustando la anchura del sellado en 10 mm, de la misma manera que antes.

La bolsa llena de gasolina se almacenó en una cámara con aire acondicionado a prueba de explosión (40°C, 65% de humedad relativa) y el peso de la bolsa se midió cada 7 días durante 3 meses. Esta prueba se realizó con respecto a 5 bolsas co-extruídas sin lámina de aluminio (a2) y 5 bolsas co-extruídas recubiertas con una cinta de aluminio (b2). El cambio de peso de cada bolsa se leyó antes del almacenamiento y a cada periodo de tiempo posterior predeterminado, y se calculó la cantidad de permeación de combustible basándose en el período durante el cual fueron almacenadas y el gradiente de la cantidad de cambio de peso de la bolsa.

La cantidad de permeación de combustible de las bolsas co-extruídas sin lámina de aluminio (a2) es la suma de las cantidades de permeación de combustible desde la superficie de la bolsa y las porciones selladas térmicamente. La cantidad de permeación de combustible de las bolsas co-extruídas recubiertas con una cinta de aluminio (b2) es la cantidad de permeación de combustible desde las porciones selladas térmicamente.

La cantidad de permeación de combustible de la resina de barrera (A) es {cantidad de permeación desde (a2)} - {cantidad de permeación desde (b2)}, y se calculó la cantidad de permeación de combustible ( $\text{g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ) de la resina de barrera (A), basándose en la cantidad de permeación por  $20 \mu\text{m}$  de la capa de resina de barrera (A) y el espesor.

### A. Ejemplo de Producción 1 de un componente moldeado de capa única

Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

#### Ejemplo 1

Una mezcla que comprende 40 partes en peso de EVOH (a-1) que tiene un contenido de etileno de 44% en moles y una MFR de 1,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) y 60 partes en peso de polietileno (b-1) que tiene una MFR de 1,1 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) y una densidad de  $0,954 \text{ g}/\text{cm}^3$ , se obtuvo de la manera que sigue. El EVOH (a-1) y el polietileno (b-1) que tiene una densidad de  $0,954 \text{ g}/\text{cm}^3$  se alimentaron en una extrusora con respiradero de tipo de tornillos gemelos, y se extruyeron a 220°C en presencia de nitrógeno, y se grancearon de forma que se obtuvo granza de una composición de resina.

La granza obtenida se alimentó en una máquina de moldeo por inyección para producir un objeto cilíndrico moldeado por inyección de una sola capa como se muestra en la Figura 1, con un diámetro interior de 63 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. Este objeto moldeado tiene una forma similar a la de una pieza de conexión para un depósito de combustible (en adelante se le denomina "objeto moldeado similar a una pieza de conexión"). Como se muestra en la Figura 2, el objeto moldeado similar a una pieza de conexión 1 está unido a un cuerpo de depósito 2, y el tubo 3 está unido a la abertura del objeto moldeado similar a una pieza de conexión 1. Por otra parte, un depósito de combustible en capas múltiples basado en EVOH, que tiene un volumen de 35 litros y un área de superficie de  $0,85 \text{ m}^2$ , fue producido con una máquina de moldeo por soplado directo para cinco capas y tres tipos de resina. En esta producción, se usaron polietileno de alta densidad (HDPE: HZ8200B fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como capas interior y exterior, y además una resina adhesiva (LDPE modificado con anhídrido maleico, ADMER GT5A, fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.). La estructura de las capas de este depósito de combustible era (exterior) HDPE / resina adhesiva / EVOH (a-1) / resina adhesiva / HDPE (interior) =  $2500 / 100 / 150 / 100 / 2500 (\mu\text{m})$ . Además, para evaluar el comportamiento tal como la resistencia mecánica, se moldearon con la granza una placa plana de 10 cm (longitud) x 10 cm (anchura) x 5 mm (espesor) y piezas inyectadas para varios ensayos.

Se practicaron dos orificios de 55 mm de diámetro para montar la pieza de conexión en el depósito de combustible. A continuación, estas porciones de abertura y los objetos moldeados por inyección de una sola capa de la Figura 1 se fundieron durante 40 segundos sobre una placa de hierro a 250°C y se apretaron entre sí para fusión térmica. Así, se obtuvo un depósito de combustible en capas múltiples. Usando el depósito de combustible en capas múltiples

## ES 2 282 092 T3

obtenido, al que se fusionaron los dos objetos de una sola capa moldeados por inyección, las propiedades de barrera para la gasolina y la resistencia de adhesión fueron evaluadas de la forma que sigue. Además, usando la placa plana y las piezas inyectadas para ensayos que fueron moldeadas con la granza, se evaluaron la resistencia al choque, la resistencia al agrietamiento por esfuerzo y la resistencia a los disolventes orgánicos. La Tabla 2 muestra los resultados.

5

### (1) *Propiedades de barrera para la gasolina*

Se pusieron 25 litros de una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% en volumen) en el depósito de combustible en capas múltiples así obtenido, que tiene aberturas en la que se fusionan dos objetos moldeados por inyección en una sola capa. Después se pegó firmemente una placa de aluminio con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,5 mm a un lado del objeto moldeado por inyección de una sola capa, con un adhesivo basado en epoxi. A continuación se midió la pérdida de peso (n = 5) en una cámara con aire acondicionado (40°C y 65% de humedad relativa) a prueba de explosión durante las cuatro semanas siguientes y se calculó la cantidad de permeación de combustible (g/pkg · 4 semanas) desde el depósito de combustible en capas múltiples obtenido al que se fusionaron dos objetos moldeados por inyección de una sola capa.

15

### (2) *Resistencia de adhesión*

Un alambre en forma de gancho con un diámetro de 2 mm se adhirió a la pieza de conexión fusionada con el depósito de combustible, y el depósito de combustible se puso boca abajo de forma que la pieza de conexión estaba presente en el lado inferior y el alambre se dirigía hacia abajo. Se fijaron lentamente 20 kg de peso en la punta del alambre. Después, se observó si la porción conectada estaba dañada o no, y la evaluación se realizó con los siguientes criterios.

25

Evaluación: Criterio

⊙ (aceptable) No hay separación en la porción conectada

30

X (inaceptable) Hay separación en la porción conectada

### (3) *Resistencia al choque*

Muestras de placas (n = 5) obtenidas mediante moldeo por inyección de la composición de resina se almacenaron a 20°C y 65% de humedad relativa durante dos semanas. Después se midió la resistencia al choque de acuerdo con JIS K7110 usando un probador de choque Izod.

35

### (4) *Resistencia al agrietamiento por esfuerzo*

40

Piezas de ensayo (n = 10) obtenidas mediante moldeo por inyección de la composición de resina se almacenaron a 20°C y 65% de humedad relativa durante dos semanas. Después se midieron las características de agrietamiento por esfuerzo (tiempo) de acuerdo con JIS Z1703 en agua.

45

### (5) *Resistencia a los disolventes orgánicos*

Muestras de placas circulares (n = 5) obtenidas mediante moldeo por inyección de la composición de resina se almacenaron a 20°C y 65% de humedad relativa durante dos semanas. Después se midió el grado de hinchamiento de acuerdo con JIS K7114 en una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% vol), y se observó el aspecto. El aspecto se avaluó de acuerdo con los siguientes criterios:

50

Evaluación: Criterio

⊙ (aceptable) No hay cambio de color, no hay hinchamiento, buen aspecto

55

○ (aceptable) Ligero cambio de color y/o hinchamiento, pero utilizable.

X (inaceptable) Tiene lugar el agrietamiento. No utilizable.

60

Ejemplos 2 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

Se produjeron composiciones de resina que comprenden la resina de barrera (A) (a-1) y (a-2), y la resina termoplástica (B) (b-1), (b-2) y (b-3) indicadas en la Tabla 1 en una relación de mezcla que se muestra en la Tabla 2. El objeto moldeado similar a una pieza de conexión se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se llevó a cabo la evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados.

65

# ES 2 282 092 T3

TABLA 2

	Resina de barrera (A)	Resina termoplástica (B)	Prop. barrera de gasolina 1)	Resistencia de adhesión	Resistencia al choque 2)	Agrietamiento por esfuerzo 3)	Resistencia a los disolv. orgánicos	
							Aspecto	Grado de hinchamiento 4)
Ej. 1	a-1 40%	b-1 60%	0,08	⊙	3,7	16	○	5,5
Ej. 2	a-1 40%	b-2 60%	0,10	⊙	5,2	26	⊙	4,1
Ej. 3	a-1 40%	b-3 60%	0,12	⊙	6,0	30	⊙	2,4
Ej. 4	a-2 40%	b-3 60%	0,10	⊙	5,6	25	○	3,0
Ej. Com. 1	a-1 100%	-	<0,05	X	4,2	17	⊙	2,0
Ej. Com. 2	-	b-1 100%	3,62	⊙	6,0	>30	○	8,5
Ej. Com. 3	a-1 4%	b-1 96%	3,55	⊙	5,1	>30	○	8,3
Ej. Com. 4	a-1 80%	b-1 20%	0,05	X	4,3	16	○	2,4

1) Unidad: g/pkg • 4 semanas

2) Unidad: Kgf • cm/cm<sup>2</sup>

3) Unidad: horas

4) Unidad: % en peso

Los componentes moldeados para un depósito de combustible de la presente invención obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 tienen unas excelentes propiedades de barrera para la gasolina y resistencia al choque, y suficientes propiedades de fusión térmica, resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia a los disolventes orgánicos. En particular, lo más preferible es usar poliolefina modificada con ácido carboxílico o poliolefina modificada con ácido borónico como resina termoplástica (B), porque los componentes moldeados tienen una excelente resistencia al choque y resistencia al agrietamiento por esfuerzo, y las propiedades de barrera para la gasolina y resistencia a los disolventes orgánicos están significativamente mejoradas.

En el Ejemplo Comparativo 3, en el que el contenido de resina de barrera (A) es menor que el 5% en peso, y el Ejemplo Comparativo 2, que no contiene resina de barrera (A) sino solamente resina termoplástica (B), las propiedades de barrera para la gasolina fueron significativamente peores. Además, en el Ejemplo Comparativo 1, en el que solamente está contenida la resina de barrera (A), y en el Ejemplo Comparativo 4, en el que el contenido de resina termoplástica (B) es menor que 30% en peso, las propiedades de fusión térmica fueron inaceptables.

### B. Ejemplo de Producción 2 de un componente moldeado de una sola capa

Ejemplos 5 a 8 y Ejemplos Comparativos 5 a 9

En los Ejemplos 5 a 8, el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) fueron usados como resina termoplástica (B) para la producción de un componente moldeado de una sola capa.

La cantidad de permeación de combustible de la resina de barrera (A) se midió de la misma manera que antes.

Las propiedades de barrera para la gasolina de la resina termoplástica (D) se midieron de la manera que sigue.

## ES 2 282 092 T3

- 5
- (1) La resina termoplástica (D) se extruyó con Laboplastmil fabricado por Tokyo Seiki (20 mm de diámetro,  $L/D = 22$ ), usando una boquilla de percha con una anchura de 300 mm a una temperatura 20°C por encima del punto de fusión de la resina termoplástica (C), de forma que se produjo una lámina de 100  $\mu\text{m}$ . Después, la lamina se cortó a un tamaño de 210 x 300 mm.
- (2) La lámina cortada se plegó en el centro y dos lados fueron sellados por calor con un sellador Heat sealer T-230 fabricado por Fuji Impulse, ajustando la anchura del sellado en 10 mm con el dial 6. Así se produjo una bolsa.
- 10
- (3) Después, en cada bolsa se introdujeron 200 ml de Ref. C (tolueno/isooctano = 1/1) como gasolina modelo, desde el lado que no estaba sellado, y el lado desde el que se introdujo la gasolina fue sellado térmicamente ajustando la anchura del sellado en 10 mm, de la misma manera que antes.
- 15
- (4) La bolsa llena de combustible se almacenó en una cámara con aire acondicionado a prueba de explosión (40°C, 65% de humedad relativa) y el peso de la bolsa se midió cada 6 horas durante 3 días. Esta prueba se realizó con respecto a 5 bolsas. El cambio de peso de la bolsa se leyó antes del almacenamiento y a cada periodo de tiempo posterior predeterminado, y se calculó la cantidad de permeación de combustible desde la bolsa basándose en el período durante el cual fueron almacenadas y el gradiente de cambio de peso de la bolsa. Después, basándose en el espesor, se calculó la cantidad de permeación de combustible ( $\text{g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ) de la resina termoplástica (D).
- 20

### Ejemplo 5

25 Una composición de resina que comprende 30 partes en peso de EVOH (a-1) que tiene un contenido de etileno de 44% en moles, un grado de saponificación de 99,5% y una MFR de 1,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g), 15 partes en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (c-1) que tiene un contenido de etileno de 89% en moles, un grado de saponificación de 97%, una MFR de 5 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) y 55 partes en peso de polietileno (d-1) que tiene una MFR de 1,1 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g), y una densidad de 0,954 g/cm<sup>3</sup> fue obtenida de la manera siguiente. El EVOH (a-1), el copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (c-1) que tiene un contenido de etileno de 89% en moles y un grado de saponificación de 97%, y el polietileno (d-1) que tiene una densidad de 0,954 g/cm<sup>3</sup> fueron alimentados en una extrusora con respiradero de tipo de tornillos gemelos y extruídos a 220°C en presencia de nitrógeno, y se grancearon de forma que se obtuvo una granza de una composición de resina.

30

35

La granza de resina obtenida se moldeó en placas planas, piezas inyectadas para varias pruebas y un depósito de combustible (Figura 2) provisto de un objeto moldeado por inyección en una sola capa similar a una pieza de conexión que tiene la forma que se indica en la Figura 1, de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades de barrera para la gasolina, la resistencia de adhesión, la resistencia al choque, la resistencia al agrietamiento por esfuerzo y la resistencia a los disolventes orgánicos. La Tabla 3 muestra los resultados.

40

### Ejemplos 6 a 8 y Ejemplos Comparativos 5 a 8

Se prepararon composiciones de resina que comprenden la resina de barrera (A) (a-1) y (a-2), el agente compatibilizante (C) (c-1), (c-2) y (c-3) y la resina termoplástica (D) (d-1) indicadas en la Tabla 1 en una relación de mezcla que se muestra en la Tabla 3. El objeto moldeado similar a una pieza de conexión se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 4. Después se llevó a cabo una evaluación d ela misma forma que en el Ejemplo 4. La Tabla 3 muestra los resultados.

45

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

# ES 2 282 092 T3

TABLA 3

	Resina de barrera (A)	Agente compatibilizante (C)	Resina termoplástica (D)	Prop. barrera gasol. 1)	Resist. adhesión	Resist. choque 2)	Agriet. por esfuerzo 3)	Resist. a los disolventes orgánicos		
								Aspecto	Grado hinchamiento 4)	
5										
10										
	Ej. 5	a-1 30%	c-1 15%	d-1 55%	0,22	⊙	4,4	18	○	5,1
15	Ej. 6	a-1 30%	c-2 15%	d-1 55%	0,26	⊙	5,1	28	⊙	3,9
	Ej. 7	a-1 30%	c-3 15%	d-1 55%	0,30	⊙	5,9	>30	⊙	2,4
20	Ej. 8	a-2 30%	c-3 15%	d-1 55%	0,26	⊙	5,3	30	○	2,9
	Ej. Com. 5	a-1 100%	-	-	<0,05	✗	4,2	17	⊙	2,0
25	Ej. Com. 6	-	-	d-1 100%	3,62	⊙	6,0	>30	○	8,5
	Ej. Com. 7	a-1 75%	c-3 10%	d-1 15%	0,07	✗	4,6	15	○	2,7
30	Ej. Com. 8	a-1 3%	c-3 15%	d-1 32%	3,44	⊙	5,5	>30	○	8,1

1) Unidad: g/pkg • 4 semanas

2) Unidad: Kgf • cm/cm<sup>2</sup>

3) Unidad: horas

4) Unidad: % en peso

Los componentes moldeados para un depósito de combustible obtenidos en los Ejemplos 5 a 8 tienen unas excelentes propiedades de barrera para la gasolina y resistencia al choque, y suficientes propiedades de fusión térmica, resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia a los disolventes orgánicos. En particular, lo más preferible es usar poliolefina modificada con ácido carboxílico (C2) o poliolefina modificada con ácido borónico (C3) como agente compatibilizante (C), porque los componentes moldeados tienen unas excelentes resistencia al choque y resistencia al agrietamiento por esfuerzo, y las propiedades de barrera para la gasolina y resistencia a los disolventes orgánicos están significativamente mejoradas. En el Ejemplo Comparativo 8, en el que el contenido de resina de barrera (A) es menor que 5% en peso y el Ejemplo Comparativo 6, que contiene solamente resina termoplástica (D), las propiedades de barrera para la gasolina fueron significativamente peores. Además, en el Ejemplo Comparativo 5, que contiene solamente la resina de barrera (A), y en el Ejemplo Comparativo 7, en el que el contenido de resina de barrera (A) es mayor que el 70%, las propiedades de fusión térmica fueron inaceptables.

### C. Ejemplo de Producción 3 de un componente moldeado en una sola capa

En este Ejemplo, una composición de resina que comprende resina de poliamida y poliolefina modificada con ácido carboxílico se usó como agente compatibilizante (C) para la producción de un componente moldeado en una sola capa.

#### Ejemplo 9

Una mezcla que comprende 30 partes en peso de EVOH (a-2), 5 partes en peso de resina de poliamida (f-1), 10 partes en peso de copolímero al azar de etileno y ácido metacrílico (EMAA; c-6) y 55 partes en peso de polietileno de alta densidad (HDPE; d-3) se obtuvo de la manera que sigue. La resina de poliamida (f-1) y el EMMA (c-6) se alimentaron en una extrusora con respiradero del tipo de tornillos gemelos, se extruyeron a 220°C en presencia de nitrógeno y se grancearon. La granza mezclada obtenida y el EVOH (a-2) y HDPE (d-3) restantes se mezclaron de la misma manera, de forma que se obtuvo una granza de una composición de resina.

## ES 2 282 092 T3

La granza obtenida se moldeó formando un depósito de combustible (Figura 2) provisto con un objeto cilíndrico moldeado por inyección en una capa única similar a una pieza de conexión (Figura 1) de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades de barrera para la gasolina. La resistencia al choque se evaluó de la forma siguiente. La granza mezclada se moldeó por inyección con una máquina de moldeo por inyección formando piezas de muestra. Estas piezas de muestra (n = 5) se almacenaron a 20°C y 65% de humedad relativa durante una semana. Después se midió la resistencia frente al choque con un comprobador de choque Izod de acuerdo con la norma ASTM-D256. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplos 10 y 11 y Ejemplos Comparativos 9 a 11

Un depósito de combustible (Figura 2) provisto con un objeto cilíndrico moldeado por inyección en una sola capa similar a una pieza de conexión (Figura 1) fue producido de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que la resina de barrera (A) (a-2) y (a-3), la resina de poliamida (f-1), el agente compatibilizante (C) (c-6) y (c-7) y la resina termoplástica (D) (d-3) indicadas en la Tabla 1 se usaron en una relación de mezcla que se indica en la Tabla 4. La evaluación se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 9. Cuando la composición de resina contenía tres componentes, los componentes fueron mezclados en una operación de amasado. Cuando la composición de resina contenía un componente, no se llevó a cabo ninguna operación de amasado. La Tabla 4 muestra los resultados.

TABLA 4

	Composición de resina				Evaluación del comportamiento		Fase continua
	A partes en peso	Agente compatibilizante (C)		D partes en peso	Prop. de barrera para la gasolina 1)	Resistencia al choque	
		Partes en peso	Partes en peso				
Ej. 9	a-2 30	f-1 5	c-6 10	d-3 55	0,032	4,5	d-3
Ej. 10	a-2 35	f-1 10	c-7 15	d-3 40	0,028	5	d-3
Ej. 11	a-3 25	f-1 10	c-7 10	d-3 55	0,035	5	d-3
Ej. Com. 9	-	-	-	d-3 100	0,15	6	d-3
Ej. Com. 10	a-2 30	f-1 10	-	d-3 60	0,036	3	d-3

1) Unidad: g/pkg • semana

2) Unidad: Kgf • cm/cm<sup>2</sup>

El depósito de combustible dotado de un componente moldeado por inyección de una sola capa, moldeado a partir de la composición de resina que comprende poliamida y poliolefina modificada con ácido carboxílico como agente compatibilizante (C), tiene buen aspecto y un excelente comportamiento en cuanto a las propiedades de barrera para la gasolina y la resistencia al choque.

### D. Producción 1 de un componente moldeado en capas múltiples

Ejemplos 12 a 18 y Ejemplos Comparativos 11 y 12

Los Ejemplos 12 a 18 son ejemplos que muestran la producción de un componente moldeado en capas múltiples, incluyendo el caso en el que se usó una composición de resina que comprende el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) como resina termoplástica (B).

#### Ejemplo 12

Una mezcla que comprende 70 partes en peso de polietileno (d-2) que tiene una MFR de 0,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) y una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> y 30 partes en peso de polietileno modificado con anhídrido maleico (c-4) ("Modic H541" fabricado por Mitsubishi Chemicals) se obtuvo de la forma que sigue. El polietileno que tiene una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> y el polietileno modificado con anhídrido maleico (c-4) fueron alimentados en una extrusora con respiradero del tipo de tornillos gemelos, se extruyeron a 220°C en presencia de nitrógeno y se grancearon obteniéndose granza de una composición de resina.

## ES 2 282 092 T3

La granza obtenida y EVOH (a-2) que tiene un contenido de etileno de 32% en moles, un grado de saponificación de 99,5% y una MFR de 1,6 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) se alimentaron en una máquina de moldeo por co-inyección de forma apropiada para producir un objeto cilíndrico moldeado por inyección en capas múltiples (un objeto moldeado similar a una pieza de conexión) con tres capas de dos tipos que tienen la forma que se muestra en la Figura 1. El diámetro exterior de 70 mm y la altura de 40 mm eran los mismos que los del objeto moldeado en una sola capa. Sin embargo el diámetro interior de 62 mm era diferente del diámetro interior del objeto moldeado en una sola capa. La estructura de las capas era (exterior) resina termoplástica (B) / capa de EVOH (A) / capa de resina termoplástica (B) (interior) y la relación de espesores de las capas era exterior) 55/15/30% (interior). Como se muestra en la Figura 2, este objeto moldeado similar a una pieza de conexión se fijó a un cuerpo de depósito 2, y un tubo 3 se fijó a la abertura del objeto moldeado similar a una pieza de conexión 1. Por otra parte, se produjo un depósito de combustible en capas múltiples basado en EVOH, que tiene la misma estructura de capas, con la misma resina que la del Ejemplo 1.

Se practicaron dos orificios de 65 mm de diámetro para montar la pieza de conexión en el depósito de combustible en capas múltiples obtenido. A continuación, estas porciones y los objetos moldeados similares a una pieza de conexión con tres capas de dos tipos se fundieron durante 40 segundos sobre una placa de hierro a 250°C y se apretaron entre sí para fusión térmica. Así, se obtuvo un depósito de combustible en capas múltiples provisto de dos piezas de conexión. Usando el depósito de combustible en capas múltiples obtenido, al que se fusionaron los dos objetos en capas múltiples moldeados por inyección, las propiedades de barrera para la gasolina y la resistencia de adhesión fueron evaluadas de la forma que sigue. La Tabla 5 muestra los resultados.

### (1) Propiedades de barrera para la gasolina

Se pusieron 25 litros de una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% en volumen) en el depósito de combustible en capas múltiples obtenido, que tiene dos aberturas. Después se pegó firmemente una placa de aluminio con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,5 mm a un lado del objeto moldeado similar a una pieza de conexión, con un adhesivo de epoxi. A continuación se midió la pérdida de peso (W) (n = 5) en una cámara con aire acondicionado (40°C y 65% de humedad relativa) a prueba de explosión 60 días más tarde. Como testigo se preparó un depósito de combustible en el que láminas en capas múltiples (HDPE / resina adhesiva / EVOH (a-1) / resina adhesiva / HDPE = 2100 / 100 / 600 / 100 / 1100  $\mu\text{m}$ ) fueron fusionadas a las dos aberturas de la misma manera que las piezas de conexión. En este caso, las láminas en capas múltiples se produjeron usando la misma resina que se usó para el depósito de combustible en capas múltiples, y el lado de la capa de HDPE que tiene un espesor de 1100  $\mu\text{m}$  fue fusionado térmicamente al cuerpo del depósito de combustible. La pérdida de peso de gasolina modelo (w) se midió de la misma manera. La pérdida de gasolina desde las porciones de la pieza de conexión se calculó basándose en la Ecuación 1.

$$\text{Pérdida de gasolina desde la pieza de conexión} = W - w \quad (1)$$

### (2) Resistencia de adhesión

La porción periférica de la pieza de conexión de un depósito de gasolina provisto del objeto moldeado en capas múltiples similar a una pieza de conexión usada para la medida de las propiedades de barrera para la gasolina se recortó en un diámetro de 20 cm con la pieza de conexión en el centro. Esta porción de pieza de conexión de una pieza de ensayo y la porción de lámina del depósito de combustible recortada se fijaron y la fuerza necesaria para separar la porción fusionada se midió con un autógrafa (AG-500A fabricado por Shimazu).

### (3) Resistencia cortante interlaminar del objeto en capas múltiples

Se produjo una placa plana en capas múltiples que tiene sustancialmente la misma estructura de capas que la del componente moldeado similar a una pieza de conexión obtenido, y se midió la resistencia cortante interlaminar de la misma. Más específicamente, una placa plana de capas múltiples de 100 x 100 x 5 mm (longitud x anchura x espesor) con tres capas de dos tipos (que tiene una estructura de espesor de resina termoplástica (B) / EVOH (A) / resina termoplástica (B) = 2,75 / 0,75 / 1,5 mm) fue moldeada por inyección. Usando la placa plana en capas múltiples se preparó una pieza de ensayo de acuerdo con JISK7057, y se midió la resistencia cortante interlaminar de la misma. La resistencia cortante interlaminar, como se usa en el presente texto, se refiere a la resistencia cuando tiene lugar la rotura (desestratificación) entre la capa de resina termoplástica (B) y la de EVOH (A).

Ejemplos 13 a 17 y Ejemplos Comparativos 11 y 12

Usando la resina de barrera (A) (a-2), la resina termoplástica (B) (b-4), (b-5) y (b-6), el agente compatibilizante (C) (c-1), (c-4) y (c-5) y la resina termoplástica (D) (d-2) indicadas en la Tabla 1, se produjo un objeto moldeado similar a una pieza de conexión con la estructura descrita en el Tabla 5 de la misma manera que en el Ejemplo 12. Después, la evaluación se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 12. La Tabla 5 muestra los resultados.

## ES 2 282 092 T3

### Ejemplo 18

La resina termoplástica (B) ((d-2)/(c-4) = 70/30) y EVOH (a-2) que tiene un contenido de etileno de 32% en moles, un grado de saponificación de 99,5%, una MFR de 1,6 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g), se alimentaron en una maquina de moldeo de dos colores de forma apropiada, y se produjo un objeto cilíndrico moldeado por inyección en capas múltiples (Figura 1) con dos capas de dos tipos, que tiene un diámetro interior de 62 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. La estructura de las capas era (exterior) capa de EVOH (A) /capa de resina termoplástica (B) (interior) y la relación de espesores era capa (A) / capa (B) = 15 / 85%. Este objeto moldeado en capas múltiples se fijó a un depósito de combustible producido de la manera similar a la del Ejemplo 1, de la misma manera que en el Ejemplo 12, y se evaluaron la resistencia de adhesión y la resistencia cortante interlaminar del objeto en capas múltiples de la misma manera que en el Ejemplo 12. Para la medida de la resistencia cortante, se usó una placa plana en capas múltiples moldeada por inyección que tiene sustancialmente la misma estructura que la del componente moldeado por inyección en capas múltiples obtenido, es decir, un espesor y estructura de capas de composición de resina (A) / resina termoplástica (B) = 0,75 / 4,25 mm. La Tabla 5 muestra los resultados. Las propiedades de barrera para la gasolina fueron evaluadas de la manera siguiente.

#### *Propiedades de barrera para la gasolina*

Se pusieron 25 litros de una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% en volumen) en el depósito de combustible de capas múltiples obtenido que tiene dos aberturas. Después, se pegó firmemente una placa de aluminio con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,5 mm a un lado del objeto moldeado similar a una pieza de conexión, con un adhesivo de epoxi. A continuación se midió la pérdida de peso (W) (n = 5) en una cámara con aire acondicionado (40°C y 65% de humedad relativa) a prueba de explosión, 60 días más tarde. Como testigo se preparó un depósito de combustible en el que láminas en capas múltiples (EVOH (a-1)/ resina adhesiva / HDPE = 600 / 100 / 3300 μm) fueron fusionadas a las dos aberturas de la misma manera que las piezas de conexión. En este caso, las láminas en capas múltiples se produjeron usando la misma resina que se usó para el depósito en capas múltiples, y el lado de la capa de HDPE fue fusionado térmicamente al cuerpo del depósito de combustible. La pérdida de peso de gasolina modelo (w) se midió de la misma manera. La pérdida de gasolina desde las porciones de la pieza de conexión se calculó basándose en la Ecuación 1.

$$\text{Pérdida de gasolina desde la pieza de conexión} = W - w \quad (1)$$

TABLA 5

	Capa de EVOH (A)	Capa de resina termoplástica (B)	Peso (%)	Prop. barrera gasolina	Resistencia adhesión (kgf)	Resist. cortante interlaminar (kgf/mm <sup>2</sup> )
Ej. 12	(a-2)	(d-2)/(c-4)	70/30	<0,01	30	1,3
Ej. 13	(a-2)	(d-2)/(c-5)	70/30	<0,01	30	1,1
Ej. 14	(a-2)	(d-2)/(c-1)	70/30	<0,01	20	0,35
Ej. 15	(a-2)	(b-5)	100	<0,01	25	3,1
Ej. 16	(a-2)	(b-6)	100	<0,01	20	3
Ej. 17	(a-2)	(b-4)	100	<0,01	50	0,04
Ej. 18	(a-2)	(d-2)/(c-4)	70/30	<0,01	35	1,2
Ej. Comp. 11	-	(d-2) una capa	-	8,5	50	-
Ej. Comp. 12	(a-2) una capa	-	-	-	0	-

\* 1) Unidad: g/2 piezas • 60 días

#### *E. Producción 2 de un componente moldeado en capas múltiples*

Ejemplos 19 a 26 y Ejemplos Comparativos 13 a 17

Los Ejemplos 19 a 26 son ejemplos que ilustran la producción de un componente moldeado de capas múltiples con una capa de composición de resina que comprende EVOH, el agente compatibilizante (C) y la resina termoplástica (D) como resina de barrera (A).

## ES 2 282 092 T3

### Ejemplo 19

Una composición de resina que comprende 40 partes en peso de EVOH (a-2) que tiene un contenido de etileno de 32% en moles, un grado de saponificación de 99,5% y una MFR de 1,6 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g),  
5 20 partes en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (c-1) que tiene un contenido de etileno de 89% en moles, un grado de saponificación de 97% y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g), y polietileno (d-2) que tiene una MFR de 0,3 g/10 min (a 190°C y una carga de 2160 g) y una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> fue obtenida de la manera siguiente. El EVOH (a-2), el copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (c-1) que tiene un contenido de etileno de 89% en moles y un grado de saponificación de 97% y el polietileno (d-2) que tiene una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> fueron alimentados en una extrusora con respiradero del tipo de tornillos gemelos,  
10 y se extruyeron a 220°C en presencia de nitrógeno, y se grancearon obteniéndose una granza de la composición de resina.

La granza obtenida de la composición de resina y polietileno (b-4) que tiene una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> fueron alimentados en una máquina de moldeo por co-inyección de la forma apropiada para producir un objeto cilíndrico moldeado por inyección en capas múltiples con tres capas de dos tipos que tienen la misma forma que en el Ejemplo 12, un diámetro interior de 62 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. La estructura de las capas era capa de resina termoplástica (B) / capa de composición de resina (A) / capa de resina termoplástica (B) y la relación de espesores de las capas era (exterior) 15/70/15% (interior). Este componente moldeado (pieza de conexión) se fijó a un depósito de combustible en capas múltiples obtenido de la misma manera en el Ejemplo 1 para producir un depósito de combustible en capas múltiples provisto de una pieza de conexión. Después se evaluaron la resistencia de adhesión y la resistencia cortante interlaminar del objeto en capas múltiples de la misma manera que en el Ejemplo 12. Para la medida de la resistencia cortante, se usó una placa plana en capas múltiples moldeada por inyección que tiene sustancialmente la misma estructura que la del componente moldeado por inyección en capas múltiples obtenido, es decir, un espesor y estructura de capas de resina termoplástica (B) / composición de resina (A) / resina termoplástica (B) = 0,75 / 3,5 mm / 0,75 mm. Las propiedades de barrera para la gasolina fueron evaluadas de la manera siguiente.

#### *Propiedades de barrera para la gasolina*

Se pusieron 25 litros de una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% en volumen) en el depósito de combustible en capas múltiples obtenido, que tiene dos aberturas. Después se pegó firmemente una placa de aluminio con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,5 mm a un lado del objeto moldeado similar a una pieza de conexión, con un adhesivo de epoxi. A continuación se midió la pérdida de peso (W) (n = 5) en una cámara con aire acondicionado (40°C y 65% de humedad relativa) a prueba de explosión 60 días más tarde. Como testigo se preparó un depósito de combustible en el que láminas en capas múltiples (HDPE / resina adhesiva / EVOH (a-2) / resina adhesiva / HDPE = 400 / 200 / 2800 / 200 / 400 μm) fueron fusionadas a las dos aberturas de la misma manera que las piezas de conexión. En este caso, las láminas en capas múltiples se produjeron usando la misma resina que se usó para el depósito de combustible en capas múltiples. La pérdida de peso de gasolina modelo (w) se midió de la misma manera. La pérdida de gasolina desde las porciones de la pieza de conexión se calculó basándose en la Ecuación 1.

$$\text{Pérdida de gasolina desde la pieza de conexión} = W - w \quad (1)$$

#### Ejemplos 20 a 24 y Ejemplos Comparativos 13 a 17

Usando la resina de barrera (A) (a-2), la resina termoplástica (B) (b-4), el agente compatibilizante (C) (c-1), (c-4) y (c-5) y la resina termoplástica (D) (d-2) descritos en la Tabla 1, se produjo un objeto moldeado similar a una pieza de conexión, que tiene una estructura descrita en la Tabla 6, de la misma manera que en el Ejemplo 16. Después, se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 19. La Tabla 6 muestra los resultados.

#### Ejemplo 25

La composición de resina (A) ((a-2)/(c-1)/(d-2) = 40/20/40) y polietileno (b-4) que tiene una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup> descrito en la Tabla 6 se alimentaron en una máquina de moldeo de dos colores de forma apropiada para producir un objeto cilíndrico moldeado por inyección en capas múltiples (Figura 1) con dos capas de dos tipos que tiene la misma forma que en el Ejemplo 12, con un diámetro interior de 62 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. La estructura de las capas era (exterior) capa de composición de resina (A) / capa de resina termoplástica (B) (interior) y la relación de espesores era capa (A) / capa (B) = 70 / 30%. Este componente moldeado en capas múltiples se fijó a un depósito de combustible y un tubo de la misma manera que en el Ejemplo 19. El mismo depósito de combustible que en el Ejemplo 19 se usó para la evaluación, y se evaluaron la resistencia de adhesión y la resistencia cortante interlaminar del objeto en capas múltiples de la misma manera que en el Ejemplo 12. Para la medida de la resistencia cortante, se usó una placa plana en capas múltiples moldeada por inyección que tiene sustancialmente la misma estructura que la del componente moldeado por inyección en capas múltiples obtenido, es decir, un espesor y estructura de capas de composición de resina (A) / resina termoplástica (B) = 2,8 / 1,2 mm. La Tabla 6 muestra los resultados. Las propiedades de barrera para la gasolina fueron evaluadas de la manera siguiente.

## ES 2 282 092 T3

### *Propiedades de barrera para la gasolina*

Se pusieron 25 litros de una gasolina modelo (tolueno/iso-octano = 50/50% en volumen) en el depósito de combustible de capas múltiples obtenido que tiene dos aberturas. Después, se pegó firmemente una placa de aluminio con un diámetro de 80 mm y un espesor de 0,5 mm a un lado del objeto moldeado similar a una pieza de conexión, con un adhesivo de epoxi. A continuación se midió la pérdida de peso (W) (n = 5) en una cámara con aire acondicionado (40°C y 65% de humedad relativa) a prueba de explosión 60 días más tarde. Como testigo se preparó un depósito de combustible en el que láminas en capas múltiples (EVOH (a-2)/ resina adhesiva / HDPE = 2800 / 100 / 1100 μm) fueron fusionadas térmicamente a las dos aberturas de la misma manera que las piezas de conexión. En este caso, las láminas en capas múltiples se produjeron usando la misma resina que se usó para el depósito en capas múltiples, y el lado de la capa de HDPE fue fusionado térmicamente al cuerpo del depósito de combustible. La pérdida de peso de gasolina modelo (w) se midió de la misma manera. La pérdida de gasolina desde las porciones de la pieza de conexión se calculó basándose en la Ecuación 1.

$$15 \quad \text{Pérdida de gasolina desde la pieza de conexión} = W - w \quad (1)$$

### Ejemplo 26

La composición de resina (A) ((a-2) / (f-1) / (c-7) / (d-2) = 40 / 4 / 6 / 50) descrita en la Tabla 6 se obtuvo mezclando primero la resina (f-1) y la resina (c-7) y granceando la mezcla, y después mezclando la resina (a-2) y (d-2). La composición de resina (A) y la resina termoplástica (B) (polietileno (b-4) que tiene una densidad de 0,952 g/cm<sup>3</sup>) se alimentaron en una máquina de moldeo por co-inyección de la forma apropiada para producir un objeto cilíndrico moldeado por inyección en capas múltiples con tres capas de dos tipos de resina que tienen la misma forma que en el Ejemplo 12 con un diámetro interior de 62 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. La estructura de las capas era capa de resina termoplástica (B) / capa de composición de resina (A) / capa de resina termoplástica (B), y la relación de espesores de las capas era (exterior) 15/70/15% (interior). Este componente en capas múltiples (pieza de conexión) se fijó a un depósito de combustible en capas múltiples obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 1 para producir un depósito en capas múltiples provisto de una pieza de conexión. Después, la resistencia de adhesión, la resistencia cortante interlaminar del objeto en capas múltiples y las propiedades de barrera para la gasolina y fueron evaluadas de la misma manera que en el Ejemplo 19. Para la medida de la resistencia cortante se usó una placa plana en capas múltiples moldeada por inyección que tiene sustancialmente la misma estructura que el componente moldeado por inyección en capas múltiples obtenido, es decir, un espesor y una estructura de las capas de resina termoplástica (B) / composición de resina (A) / resina termoplástica (B) = 0,75 / 3,5 / 0,75 mm. La Tabla 6 muestra los resultados.

TABLA 6

	Capa de resina de barrera (A) (composición de la resina)	Peso (%)	Capa de resina termoplástica (B)	Prop. barrera gasolina 1)	Resist. adhesión (kgf)	Resist. cortante interlaminar (kgf/mm <sup>2</sup> )
Ej. 19	(a-2)/(c-1)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0,02	50	2,1
Ej. 20	(a-2)/(c-4)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0,09	50	3,1
Ej. 21	(a-2)/(c-5)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0,1	50	2,9
Ej. 22	(a-2)/(c-1)	50/50	(b-4)	0,01	50	1,9
Ej. 23	(a-2)/(c-4)	50/50	(b-4)	0,06	50	3,0
Ej. 24	(a-2)/(c-5)	50/50	(b-4)	0,08	50	2,9
Ej. 25	(a-2)/(c-1)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0,02	50	2
Ej. 26	(a-2)/(f-1)/(c-7)/(d-2)	40/4/6/50	(b-4)	0,05	50	3,0
Ej. Com. 13	(a-2)	100	(b-4)	<0,01	50	0,04
Ej. Com. 14	(a-2)/(c-1)/(d-2)	90/5/5	(b-4)	<0,01	50	0,04
Ej. Com. 15	(a-2)/(c-1)/(d-2)	5/10/85	(b-4)	7,1	50	3,4
Ej. Com. 16	-	-	(b-4) una capa	7,4	50	-
Ej. Com. 17	(a-2) una capa	-	-	-	0	-

1) Unidad: g/2 piezas • 60 días

## ES 2 282 092 T3

Los componentes moldeados en capas múltiples que se montan en el depósito de combustible de la presente invención obtenidos en los Ejemplos 19 a 26 tienen unas excelentes propiedades de barrera para la gasolina y propiedades de fusión térmica, y suficiente resistencia mecánica. En particular, en los Ejemplos 19, 22 y 25, en los que se emplean el copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (c-1) que tiene un contenido de etileno de 89% en moles y un grado de saponificación de 97%, las propiedades de barrera para la gasolina mejoran significativamente.

Por otra parte, en los Ejemplos Comparativos 13 y 14, en los que la cantidad de EVOH contenido en la composición de resina (A) es más del 80% en peso, la resistencia cortante interlaminar entre la capa de composición de resina (A) y la capa de resina termoplástica (B) es insatisfactoria, y la resistencia mecánica es escasa. En el Ejemplo Comparativo 15, en el que la cantidad del EVOH contenido en la composición de resina (A) es menor que el 10% en peso, las propiedades de barrera para la gasolina son insatisfactorias. Además, en el Ejemplo Comparativo 16, en el que el componente moldeado está formado solamente por una única capa de polietileno, las propiedades de barrera para la gasolina son insuficientes. En el Ejemplo Comparativo 17, en el que el componente moldeado está formado solamente por el EVOH, las propiedades de fusión térmica con el depósito de combustible son insuficientes.

Un componente moldeado se forma mezclando o estratificando una resina de barrera (A) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de más de 11 y una resina termoplástica (B) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11. El componente moldeado tiene excelentes propiedades de barrera para la gasolina y también un excelente comportamiento en las propiedades de barrera para los gases, resistencia al choque, propiedades de fusión térmica, resistencia mecánica, resistencia al agrietamiento por esfuerzo y resistencia a los disolventes orgánicos. El depósito de combustible provisto de tal componente moldeado mejora significativamente en relación con las fugas de combustibles desde la porción del componente moldeado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un depósito de combustible que comprende un cuerpo de depósito de combustible y un componente moldeado montado en el cuerpo del depósito de combustible mediante fusión térmica, comprendiendo el componente moldeado una resina de barrera (A) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de más de 11 y una resina termoplástica (B) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11, estando la resina de barrera (A) y la resina termoplástica (B) mezcladas o estratificadas.
- 10 2. El depósito de combustible según la reivindicación 1, en el que el componente moldeado es un componente moldeado a partir de una composición de resinas mezcladas, de 5 a 70% en peso de la resina de barrera (A) y de 30 a 95% en peso de la resina termoplástica (B).
- 15 3. El depósito de combustible según la reivindicación 2, en el que la cantidad de permeación de gasolina de la resina de barrera (A) no es superior a  $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  (medida a  $40^\circ\text{C}$  y 65% de humedad relativa).
- 20 4. El depósito de combustible según las reivindicaciones 2 o 3, en el que la resina de barrera (A) es al menos una elegida entre el grupo consistente en resina de poli(alcohol vinílico), poliamida y policetona alifática.
- 25 5. El depósito de combustible según la reivindicación 4, en el que la resina de barrera (A) es un copolímero de etileno y alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de al menos 85%.
- 30 6. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la resina termoplástica (B) es una resina de poliolefina.
- 35 7. El depósito de combustible según la reivindicación 6, en el que la resina termoplástica (B) se elige entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico.
- 40 8. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la resina termoplástica (B) comprende un agente compatibilizante (C) y una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11 distinto del agente compatibilizante (C), y la relación de mezcla de componentes (A), (C) y (D) es de 5 a 70% en peso para (A), de 1 a 85% en peso para (C) y de 10 a 94% en peso para (D).
- 45 9. El depósito de combustible según la reivindicación 8, en el que el agente compatibilizante (C) se elige entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico.
- 50 10. El depósito de combustible según la reivindicación 8, en el que el agente compatibilizante (C) es una composición de resina que comprende de 2 a 98% en peso de poliamida y de 2 a 98% en peso de poliolefina modificada con ácido carboxílico.
- 55 11. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la resina termoplástica (D) es polietileno que tiene una densidad de al menos  $0,93 \text{ g}/\text{cm}^3$ .
- 60 12. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en el que la totalidad o parte del componente moldeado se forma mediante moldeo por inyección.
- 65 13. El depósito de combustible según la reivindicación 1, en el que el componente moldeado es un componente moldeado en capas múltiples que comprende una capa de la resina de barrera (A) y una capa de la resina termoplástica (B), siendo la resina de barrera al menos una elegida entre el grupo consistente en resina de poli(alcohol vinílico), poliamida y policetona alifática.
14. El depósito de combustible según la reivindicación 13, en el que la resina de barrera (A) es un copolímero de etileno y alcohol vinílico (A1) que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de al menos 85%.
15. El depósito de combustible según la reivindicación 14, en el que la resina de barrera (A) es una composición de resina que comprende de 10 a 80% en peso de copolímero de etileno y alcohol vinílico, de 1 a 90% en peso de un agente compatibilizante (C) y de 0 a 89% en peso de una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11 distinto de (A) o (C).
16. El depósito de combustible según la reivindicación 15, en el que el agente compatibilizante (C) se elige entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno

## ES 2 282 092 T3

de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico.

5 17. El depósito de combustible según la reivindicación 15, en el que el agente compatibilizante (C) es una composición de resina que comprende de 2 a 98% en peso de poliamida y de 2 a 98% en peso de poliolefina modificada con ácido carboxílico.

10 18. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el que la resina termoplástica (B) es una resina de poliolefina.

19. El depósito de combustible según la reivindicación 18, en el que la resina termoplástica (B) comprende polietileno que tiene una densidad de al menos 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

15 20. El depósito de combustible según la reivindicación 18, en el que la resina termoplástica (B) se elige entre el grupo que consiste en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico.

20 21. El depósito de combustible según la reivindicación 18, en el que la resina termoplástica (B) es una composición de resina que comprende de 1 a 99% en peso de un agente compatibilizante (C) elegido entre el grupo consistente en un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 70 a 99% en moles y un grado de saponificación de al menos 40%, poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido borónico, y de 1 a 99% en peso de una resina termoplástica (D) que tiene un parámetro de solubilidad (calculado a partir de la ecuación de Fedors) de no más de 11 distinto de (C).

25 22. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, en el que al menos una de las capas de resina de barrera (A) o de resina termoplástica (B) contiene de 1 a 50% en peso de carga inorgánica.

30 23. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, en el que el componente moldeado se moldea con una máquina de moldeo por inyección en capas múltiples, una máquina de moldeo de dos colores o una máquina de moldeo por co-inyección.

35 24. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 23, en el que el componente moldeado se monta en un cuerpo de depósito de combustible mediante la capa de resina termoplástica (B).

25. El depósito de combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que el componente moldeado es una pieza de conexión para un depósito de combustible, un tapón para un depósito de combustible o una válvula para un depósito de combustible.

40 26. Un depósito de combustible en el que un componente formado por una resina termoendurecible (E) se monta en el depósito de combustible provisto de un componente moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, por medio del componente moldeado.

45 27. El depósito de combustible según la reivindicación 26, en el que la resina termoendurecible (E) es poli(óxido de metileno).

50

55

60

65

Fig. 1

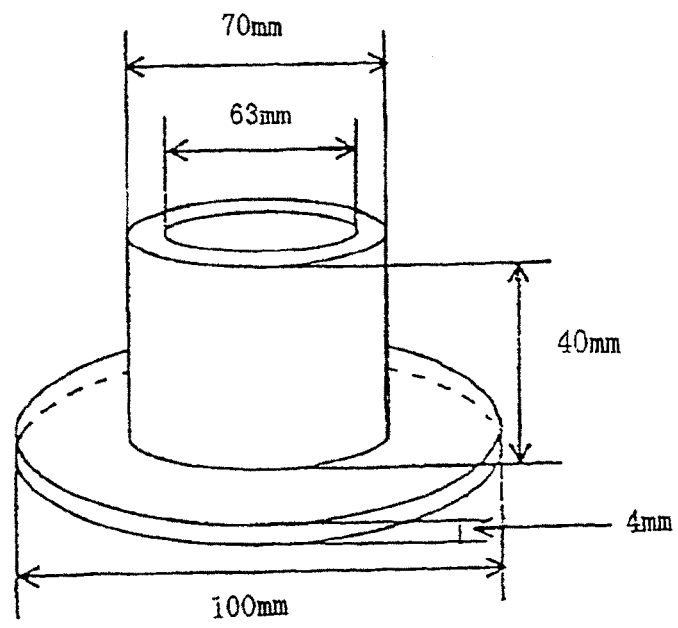


Fig. 2

