

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

KIVONAT

19035
P0401674

Poliamid vagy poliészter és alumínium többrétegű cső folyadékszállításra

5

10 A találmány szerinti többrétegű cső, sugárirányban, kívülről befelé haladva az alábbiakat tartalmazza: egy poliamidból vagy poliolefinből vagy poliészterből kialakított külső réteget, egy kötőanyagból kialakított réteget, egy alumíniumréteget, egy kötőanyagból kialakított réteget, a benzinnel érintkezésben lévő belső réteget, amely az alábbiak közül megválasztott: poliamid és poliolefin keverékei egy poliamid mátrixszal; poliamidok, amelyek legalább egy terméket tartalmaznak a következők közül: lágyítószeres, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimerek és EPR-típusú módosítószeres; poliészteres; és a rétegek egymásra épülnek, és az érintkezési részekben egymáshoz tapadnak.

15

jel. ábra 6

KÖZZÉTÉTELI

P0401674
BÉLDÁNY
Poliamid vagy poliészter és alumínium többrétegű cső folyadékszállításra

5 A jelen találmány folyadékszállításra szolgáló poliamid vagy poliészter és alu-
mínium alapú csövekre vonatkozik. Folyadékszallító csövekre példaként említhetjük
a benzinszállító csöveket és különösen a gépjárművek üzemanyagtartálya és a mo-
tor közötti benzinszállító csöveket. Folyadékszallítás további példajaként említhetjük
a tüzelőanyag-cellába, a hűtéshez és légkondicionáláshoz szolgáló CO2 rendszert, a
10 hidraulikus vezetékek, a hűtőkörök, a légkondicionálás és a közepes nyomású erőát-
vitel folyadékjait.

Ami a benzincsőket illeti, biztonsági és környezetvédelmi okokból a gépjár-
műgyártóknak szükségük van olyan csövekre, amelyek mechanikai tulajdonságai,
mint például a repedési szilárdsága és flexibilitása vannak jó hideg (-40 °C) ütőszil-
15 árdsággal és jó magas hőmérsékleti (125 °C) szilárdsággal párosulva, és szénhidro-
génekkel és azok adalékaival, különösen alkoholokkal, mint például metanollal és
etanollal szemben nagyon alacsony az áteresztőképességük. Ezeknek a csöveknek
jó ellenállóképességgel kell bírnia a motor üzemanyagaival és kenőolajaival szem-
ben.

20 A benzinszállító csövekre az előírások jellemzői közül öt jellemzőt együtt, egy-
szerű módon különösen nehéz elérni:

- hideg (-40 °C) ütőszilárdság – a cső nem törik el;
- üzemanyag állóság;
- magas hőmérsékleti (125 °C) szilárdság;
- nagyon alacsony áteresztőképesség a benzinnel szemben;
- 25 - a cső jó méretstabilitása benzinnel való használat közben.

Különböző szerkezetű többrétegű csövekben, a hideg ütőszilárdság a stan-
dardizált hideg ütőszilárdsági vizsgálat elvégzése előtt nem megjósolható.

30 Az 1992. június 6-án nyilvánosságra hozott és a Rasmussen GmbH és az
Unicor GmbH által benyújtott DE 00 9218141U1 számú német használati mintában
olyan alumíniumcsöveket ismertetnek, amelyek belső és külső felülete poliamiddal
van bevonva. Egy ragasztó réteget helyezhetnek az alumínium és a poliamid rétegek
közé. Ezek a csövek megfelelnek a fentiekben említett jellemzőknek, azonban gyors-
an öregsznek. Ennek oka, hogy a belső oldalon a poliamid (vagyis a benzinnel
érintkező réteg) leválása figyelhető meg, amely lerontja a mechanikai integritást és

csökkentett nyomáson a csőben eltömődést okozhat. Úgy találtuk, hogy ha a belső réteg poliamidnak és poliolefinnek poliamid mátrixszal való keverékéből, vagy pedig legalább egy lágyítószert, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimert és etilén kopolimert, mint például EPR típusú ütésállóságot módosító anyagot (EPR = etilén-propilén kaucsuk; etilén-propilén kopolimer) tartalmazó poliamidból áll, nem következik be a rétegleválás. Azt is felismertük, hogy elég vékony alumíniumréteget alkalmazhatunk ahhoz, hogy a cső flexibilis és könnyen szerelhető legyen.

A jelen találmány többrétegű csőre vonatkozik, amely az alábbiakból áll sugárirányban, kívülről befelé:

- poliamidból vagy poliolefinből vagy poliészterből kialakított külső rétegből,
- kötőanyagból kialakított rétegből,
- alumíniumrétegből,
- a benzinnel érintkező belső rétegből, amelyet az alábbiak közül választunk ki:
 - poliamid és poliolefin keverékeiből egy poliamidmátrixszal,
 - legalább egy lágyítószert, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimert és EPR típusú módosítószereket tartalmazó poliamidokból,
 - poliészterekből,

és a rétegek egymásra épülnek és az érintkező részekben egymáshoz tapadnak.

A találmány egy másik megvalósítása szerint, az alumíniumréteg elég vékony ahhoz, hogy a cső flexibilis legyen.

Előnyös esetben, a belső vagy külső réteg (vagy mindkettő) előnyösen kisebb, mint $10^6 \Omega/\square$ felületi ellenállású elektromosan vezető elemet tartalmaz.

Előnyös esetben, a találmány szerinti cső külső átmérője 6-110 mm és a teljes falvastagsága 0,36-5 mm, mégpedig:

- a külső réteg vastagsága 50-2000 μm ,
- a kötőrétegek vastagsága 10-150 μm ,
- az alumíniumréteg vastagsága 10-1500 μm ,
- a lehetőleg elektromosan vezető elemmel töltött belső réteg vastagsága 100-1200 μm .

A találmány szerinti csőnek nagyon kicsi az áteresztőképessége a benzinnel, különösen a szénhidrogénekkel és azok adalékaival és főleg az alkoholokkal, mint például metanollal és etanollal, vagy az éterekkel, mint például a MTBE-vel vagy az ETBE-vel szemben. Ezeknek a csöveknek a gépolajokkal és az egyéb üzemanyagokkal szemben az ellenállásuk is jó.

A találmány szerinti csőnek nagyon jók a mechanikai tulajdonságai alacsony és magas hőmérsékleteken.

Tekintettel a poliamid külső rétegre, a poliamid az alábbiak kondenzációjából kapott terméket jelent:

- egy vagy több aminosav, mint például aminokapronsav, 7-aminoheptánsav, 11-aminoundekánsav és 12-aminododekánsav, vagy egy vagy több laktám, mint például kaprolaktám, ϵ -klorolaktám és laurillaktám;
- diaminok, mint például hexametiléndiamin, dodekametiléndiamin, metaxililéndiamin, bisz[p-(amino-ciklohexil)]metán és trimetilhexametiléndiamin egy vagy több sója vagy elegye disavakkal, mint például izoftálsavval, tereftálsavval, adipinsavval, azelainsavval, szuberinsavval, szebacinsavval és dodekándikarbonsavval;

vagy ezeknek a monomereknek különböző keveréke, amely kopoliamidokat eredményez.

Az alifás diaminok az amino végcsoportok között legalább 6 szénatomot, előnyösen 6-10 szénatomot tartalmazó α,ω -diaminok. A szénlánc lehet lineáris [poli(metilén-diamin)] vagy elágazott vagy cikloalifás. Előnyös diaminok a hexametiléndiamin (HMDA), dodekametiléndiamin és dekametiléndiamin.

A dikarbonsavak lehetnek alifásak, cikloalifásak vagy aromásak. Az alifás dikarbonsavak a lineáris vagy elágazott szénláncban legalább 4, előnyösen legalább 6 szénatomot (kivéve a karboxilcsoportban lévő szénatomokat) tartalmazó α,ω -dikarbonsavak. A disavak az azelain-, szebacin- és 1,12-dodekánsavak. A PA-k illusztrálásaként megemlíthetjük:

- poli(hexametilén-szebacamid) (PA-6,10),
- poli(hexametilén-dodekándiamid) (PA-6,12),
- poliundekanoamid (PA-11),
- poli(laurillaktám) (2-azaciklotridekanon) (PA-12),

poli(dodekametilén-dodekándiamid) (PA-12,12),
poli(kapronamid) (PA-6),
poli(hexametilén-adipamid) (PA-6,6).

5 A PA-k számszerinti átlagos molekulatömege M_n általában 5000 vagy annál nagyobb. Azok viszkozitása (20 °C-on mért) 100 g meta-krezolban 0,5 g minta esetén általában nagyobb, mint 0,7.

Lehetséges poliamid blendek alkalmazása is. Előnyösen a PA-6-ot és PA-6,6-ot és PA-12-öt alkalmazzuk.

10 A PA-k számszerinti átlagos molekulatömege M_n általában 5000 vagy annál nagyobb. Azok viszkozitása (20 °C-on mért) 100 g meta-krezolban 0,5 g minta esetén általában nagyobb, mint 0,7.

Előnyösen a PA-12-öt (nylon-12) vagy PA-11-et (nylon-11) alkalmazzuk.

Tekintettel a poliolefin külső rétegre, a poliolefineket egy későbbi, a belső réteg poliamid és poliolefin keverékével kapcsolatos bekezdésben ismertetjük.

15 A poliészter külső rétegre vonatkozóan, a „poliészter” kifejezés olyan polimereket jelöl, amelyek glikolok és dikarbonsavak vagy azok származékainak kondenzációjából származó telített termékek. Előnyösen, azok 8-14 szénatomos aromás dikarbonsavak és a neopentilglikol, ciklohexándimetanol és a $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ általános képletű – a képletben n értéke 2-10 egészszám – alifás glikolok közül kiválasztott
20 legalább egy glikol terméke. Legfeljebb 50 mól% aromás dikarbonsavat lehet legalább egy másik 8-14 szénatomos aromás dikarbonsavval helyettesíteni, és/vagy legfeljebb 20 mól%-ot lehet 2-12 szénatomos alifás dikarbonsavval helyettesíteni.

Az előnyös poliészterek a poli(etilén-tereftalát) (PET), a poli(1,4-butilén-tereftalát) (PBT), az 1,4-ciklohexilén-dimetilén-tereftalát/izoftalát és más észterek
25 amelyek aromás dikarbonsavakból, így például izoftálsavból, dibenzoesavból, naftalin-dikarbonsavból, 4,4'-difeniléndikarbonsavból, bisz(p-karboxifenil)metánsavból, etilén-bisz(p-benzoesav)-ból, 1,4-terametilén-bisz(p-oxibenzoesav)-ból, etilén-bisz(para-oxibenzoesav)-ból, 1,3-trimetilén-bisz(p-oxibenzoesav)-ból, és glikolokból, így például etilén-glikolból, 1,3-trimetilén-glikolból, 1,4-tetrametilén-glikolból, 1,6-
30 -hexametilén-glikolból, 1,3-propilén-glikolból, 1,8-oktametilén-glikolból és 1,10-dekametilén-glikolból származnak. Ezeknek a poliésztereknek 250 °C-on és 2,16 kg terheléssel mért MFI értéke 2-100 és előnyösen 10-80. Az „MFI” folyásindexet jelent.

Nem tekintendők a találmány oltalmi körén kívül, ha a poliészterek különböző savakból és/vagy különböző diolokból állnak. Ugyancsak lehetséges különböző poli-

észtetek keverékének alkalmazása is.

Nem tekintendők a találmány oltalmi körén kívül, ha a poliészterek kopoliéterésztereket tartalmaznak. Ezek a kopoliéterészterek poliészter blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimerek, amelyben a poliéter blokkokban
5 poliéterdiolokból, mint például polietilén-glikolból (PEG), polipropilén-glikolból (PPG) vagy politetrametilén-glikolból (PTMG) származó poliéter egységek, dikarbonsav egységek, mint például tereftálsav egységek, és rövid, láncnövelő diol egységek, mint például glikol (etándiol) vagy 1,4-butándiol van. A poliéterek kapcsolódása a disavakhoz flexibilis szegmenseket képez, míg ellenben a glikol vagy a butándiol
10 kapcsolódása a disavakhoz a kopoliéterészter rideg szegmenseit képezi. Ezek a kopoliészterek hőre lágyuló elasztomerek. Ezeknek a kopoliéterésztereknek a részaránya legfeljebb 30 rész lehet 100 rész poliészterre.

Ami az elektromos vezető elemet illeti, ez bármilyen elektromos vezető lehet. Példaként említhetjük meg a fémeket, fémoxidokat és a szénalapú termékeket. A
15 szénalapú termékek példaként említhetjük a grafitot, a korom aggregátumokat, szénszálakat, aktív szenet és a szén nanocsöveket. Különböző elektromos vezető elemeket is alkalmazhatunk a találmány szerinti megoldásokban.

A külső réteg kisebb, mint $10^6 \Omega/\square$ felületi ellenálláshoz elegendő mennyiségben tartalmazhat előnyösen kormot. Ez a korommennyiség általában 5-30 tömegrész
20 korom 100 tömegrész poliamidra vagy polietilénre, vagy poliészterre vonatkoztatva.

A kötőanyag réteg jó tapadást tesz lehetővé az alumínium és mindegyik szomszédos réteg között és a „kötőanyag” kifejezés bármilyen terméket jelent, amely ezt a jó tapadást lehetővé teszi. A kötőanyag előnyösen a kopoliamidok és a funkcionális poliolefinok közül megválasztott.

25 Funkcionális poliolefinok példaként, említhetjük:

- a polietilént, polipropilént, az etilén kopolimereit legalább egy alfa-olefinnel, ezeknek a polimereknek a keverékeit és ezeknek a polimereknek mindegyikét telítetlen karbonsavanhidriddel, mint például maleinsavanhidriddel graftoljuk. Ezeknek a graftolt polimereknek nem graftolt polimerekkel történő keverékeinek az alkalmazása szintén lehetséges;
- etilén kopolimereit az alábbiak közül kiválasztott legalább egy termékkel: (i) telítetlen karbonsavak, azok sói és azok észterei, (ii) telítetlen karbonsavak vinilészterei, (iii) telítetlen dikarbonsavak, azok sói, azok észterei, azok félészterei és azok anhidridjei és (iv) telítetlen epoxidok, ezeket a

kopolimereket lehetőleg telítetlen dikarbonsavanhidridekkel, mint például maleinsavanhidriddel vagy telítetlen epoxidokkal, mint például glicidil-metakriláttal graftoljuk.

5 Megemlíthetjük a kopoliamid típusú kötőanyagokat is. A jelen találmányban alkalmazható kopoliamidok olvadáspontja (DIN 53736B szabvány) 60-200 °C és azok relatív oldatviszkozitása 1,3-2,2 (DIN 53727 szabvány; m-krezol oldószer, 0,5 g/100 ml koncentráció, 25 °C hőmérséklet, Ubbelohde viszkoziméter). Azok olvadékreológiája előnyösen hasonlít a külső és belső rétegek anyagaikéra.

10 A kopoliamidok, például az α,ω -aminokarbonsavak, laktámok vagy dikarbonsavak és diaminok kondenzációjából származnak.

Az első típus szerint, a kopoliamidokat legalább két α,ω -aminokarbonsav, vagy legalább két 6-12 szénatomos laktám, vagy egy laktám és egy nem azonos szénatomszámú aminokarbonsav kondenzációjából kapjuk adott esetben egy láncle-

15 záró anyag jelenlétében, amely lánclezáró lehet, például egy monoamin vagy egy diamin vagy egy monokarbonsav vagy egy dikarbonsav. A lánclezáró anyagok között megemlíthetjük, különösen az adipinsavat, az azelainsavat, a sztearinsavat és a dodekándiamint. Ezek az első típusú kopoliamidok olyan egységeket is magukban foglalnak, amelyek diaminok és dikarbonsavak maradékai.

20 Például a dikarbonsavak közül megemlíthetjük az adipinsavat, a nonándisavat, a szebacinsavat és a dodekándisavat.

Például az α,ω -aminokarbonsavak közül megemlíthetjük az aminosztearinsavat, aminodekánsavat és aminododekánsavat.

Például a laktámok közül megemlíthetjük a kaprolaktámot és a laurillaktámot

25 (2-azaciklotridekanont).

A második típus szerint, a kopoliamidokat legalább egy α,ω -aminokarbonsav (vagy laktám), legalább egy diamin és legalább egy dikarbonsav kondenzációjából kapjuk. Az α,ω -aminokarbonsav, a laktám és a dikarbonsav a fentiekben említettek közül lehet kiválasztva.

30 A diamin lehet elágazott, lineáris vagy ciklusos alifás diamin vagy pedig aril-típusú diamin.

Például megemlíthetjük a hexametiléndiamint, a piperazint, az izofofondiamint (IPD), metilpentametiléndiamint (MPDM), bisz(aminociklohexil)-metánt (BACM) és a bisz(3-metil-4-aminociklohexil)metánt (BMACM).

Például a kopoliamidok közül megemlíthetjük a következőket:

a) **6/12/IPD.6**

amelyben:

a 6 a kaprolaktám kondenzációjából kapott egységekre utal,

5 a 12 a laurillaktám (2-azaciklotridekanon) kondenzációjából kapott egységekre utal,

az IPD.6 az izoforondiamin és adipinsav kondenzációjából kapott egységekre utal. A tömegarányok 20/65/15. Az olvadáspont 125-135 °C.

b) **6/6,6/12**

10 amelyben:

a 6 a kaprolaktám kondenzációjából kapott egységekre utal,

a 6,6 a hexametilén-adipamid (hexametiléndiamin és adipinsav kondenzátuma) egységekre utal.

15 a 12 a laurillaktám (2-azaciklotridekanon) kondenzációjából kapott egységekre utal.

Az tömegarányok 40/20/40. Az olvadáspont 115 - 127 °C.

c) **pip.12/pip.9/11**

amelyben:

20 pip.12 a piperazin és 12 szénatomos disav kondenzációjából kapott egységekre utal;

pip.9 piperazin és 9 szénatomos disav kondenzációjából kapott egységekre utal;

11 az aminoundekánsav kondenzációjából kapott egységekre utal,

A tömegarányok 35/35/30.

25 A technika állásából ismertek a kopoliamidok előállítási eljárásai és ezeket a kopoliamidokat polikondenzációval lehet előállítani, például egy autoklávban.

Ami az alumíniumréteget illeti, ezt ki lehet alakítani ráhajlítással és összeerősítéssel. Például ezt az eljárást ultrahangos hegesztéssel lehet elvégezni az EP 0581208B1 számú szabadalmi leírás szerint. Az Al-réteg vastagsága 30 0,01 - 1,5 mm. A vastagság előnyösen 20 µm és 0,5 mm közötti tartományban van és előnyösebben 50 - 100 µm. Az alumíniumréteg számára különböző minőségű alumíniumot és azok ötvözeit alkalmazhatjuk.

Ami a belső réteget, a benzinnel érintkezésben lévő réteget illeti elsősorban egy poliamidnak és egy poliolefinnek egy poliamid mátrixszal alkotott keverékei. Ami

a poliamid/poliolefin keverék poliamidját illeti, a fentiekben a külső réteggel kapcsolatban említett poliamidokat alkalmazhatjuk. Előnyösen, a PA-6, PA-6/6,6 és PA-6,6 anyagokat alkalmazzuk. Ami a belső vagy középső réteg poliamid/poliolefin keverékének poliolefinjeit illeti, poliolefinek alatt olefin egységeket, mint például etilént, propilént, 1-butént és ezek magasabb homológjait tartalmazó polimereket értünk.

Például megemlíthetjük a következőket:

- polietilént, polipropilént, etilénnek alfa-olefinekkel alkotott kopolimereit. Ezeket a termékeket telítetlen karbonsavanhidridekkel, mint például maleinsavanhidriddel vagy telítetlen epoxidokkal, mint például glicidil-
-metakriláttal graftolhatjuk;
- etilénnek legalább egy, a (i) telítetlen karbonsavak, azok sói és azok észtere-
rei, (ii) telített karbonsavak vinil-észtere, (iii) telítetlen dikarbonsavak, azok
sói, azok észtere, azok félésztere és azok anhidridjei és (iv) a telítetlen
epoxidok közül megválasztott legalább egy termékkel alkotott kopolimereit.

Ezeket a kopolimereket telítetlen dikarbonsavanhidridekkel vagy telítetlen epoxidokkal graftolhatjuk;

- sztírol/etilén-butilén/sztírol blokk-kopolimerek (SEBS), ezeket lehetséges
maleinsavanhidriddel graftolni.

Lehetséges, hogy két vagy több ilyen poliolefin keverékét használjuk.

Előnyösen, a következőket alkalmazzuk:

- polietilén;
- etilénnek alfa-olefinnel alkotott kopolimerei;
- etilén/alkil-(met)akrilát kopolimerek;
- etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimerek, a graftolt vagy
kopolimerizált maleinsavanhidridet;
- etilén/alkil-(met)akrilát/glicidil-metakrilát kopolimerek, a graftolt vagy
kopolimerizált glicidil-metakrilátot;
- polipropilén.

A poliamid mátrix kialakításának megkönnyítése céljából és amikor a poliolefineknek nincs vagy kevés funkciós csoportjuk van a kompatibilizálás elősegítésére, ajánlatos kompatibilizálószer hozzáadása.

A kompatibilizálószer önmagában ismert termék poliamidok és poliolefinnek kompatibilizálására.

Megemlíthetjük például a:

- 5 — a polietilént, a polipropilént, az etilén-propilén kopolimereket, az etilén-butilén kopolimereket, ezek a termékek graftolva vannak maleinsavanhidriddel vagy glicidil-metakriláttal;
- az etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimereket, a maleinsavanhidrid graftolva vagy kopolimerizálva van;
- 10 — az etilén/vinil-acetát/maleinsavanhidrid kopolimereket, a maleinsavanhidrid graftolva vagy kopolimerizálva van;
- a fenti két kopolimert, amelyekben a maleinsavanhidrid glicidil-metakriláttal van helyettesítve;
- az etilén/(met)akrilsav kopolimereket, és adott esetben sói is lehetségesek;
- 15 — a polietilént, polipropilént vagy etilén/propilén kopolimereket, ezeket a kopolimereket graftoljuk aminokkal reagálni képes csoporttal rendelkező termékkel; ezeket a graftolt kopolimereket kondenzáljuk ezután egyetlen amin végcsoporttal rendelkező poliamidokkal vagy poliamid oligomerekkel.

20 Ezeket a termékeket a FR 2291225 és EP 342066 számú szabadalmi leírásokban ismertetik, amely leírások tartalmát jelen bejelentésünkbe referenciaként beépítjük.

A belső rétegben a mátrixot képező poliamid mennyisége 55-95 rész 5-45 rész poliolefin mellett.

25 A kompatibilizálószer mennyisége a poliolefinnek a poliamid mátrixban zárványok formájában történő diszperzióba viteléhez elegendő mennyiség. Az legfeljebb a poliolefin 20 tömeg%-át jelentheti. A belső rétegnek ezek a polimerjei a poliamid, a poliolefin és adott esetben a kompatibilizálószer olvadékkeveréshez szokásosan használt műszaki megoldások (ikercsigás, Buss, egycsigás extruderek) alkalmazásával történő bensőséges összekeverésével készülnek.

30 A belső rétegnek ezeket a poliamid/poliolefin keverékeit lágyíthatjuk és adott esetben tartalmazhatnak töltőanyagokat, mint például kormot, stb.

Ilyen poliamid/poliolefin keverékeket ismertetnek az US 5342886 számú szabadalmi leírásban.

Poliamidoknak és poliolefineknek egy poliamid mátrixszal való összekeveré-

sének az előnyös megvalósítási módjait az alábbiakban ismertetjük. Ezt a keveréket, amikor vezetőképese kormot tartalmaz, a belső rétegben alkalmazhatjuk, és amikor nem tartalmaz kormot az átmeneti rétegben (kötőréteg) alkalmazhatjuk.

A találmány egy első előnyös megvalósítási módja szerint, a poliolefin (i) egy nagysűrűségű polietilént (HDPE), valamint (ii) egy (C1) polietilént és egy, az elasztomerek, nagyon kissűrűségű polietilének és etilén kopolimerek közül választott (C2) polimert tartalmaz, egy telítetlen karbonsavval együtt graftolva (kograftolva) a (C1) + (C2) keveréket.

A találmány egy második előnyös megvalósítási módja szerint, a poliolefin (i) egy polipropilént, valamint (ii) egy (C4) poliamid és propilént és telítetlen X monomert tartalmazó (C3) kopolimer reakciójából nyert poliolefint tartalmaz, amelyet graftolunk vagy kopolimerizálunk.

A találmány egy harmadik előnyös megvalósítási módja szerint, a poliolefin (i) egy LLDPE, VLDPE vagy metallocén típusú polietilént és (ii) egy etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimert tartalmaz.

Az első megvalósítási módban, a tömegarányok előnyösen az alábbiak:

60-70 tömeg% poliamid,

5-15 tömeg% együtt graftolt (kograftolt) (C1) és (C2) keverék,

nagysűrűségű polietilénnel 100 tömeg%-ra kiegészítve.

A nagysűrűségű polietilén vonatkozásában, annak sűrűsége 0,940-0,965, az MFI értéke 0,1-5 g/10 perc (190 °C/2,16 kg).

A (C1) polietilént választhatjuk a fent említett polietilénékből. Előnyösen, a (C1) egy nagysűrűségű polietilén (HDPE), amelynek sűrűsége 0,940-0,965. A (C1) MFI értéke 0,1-3 g/10 perc (190 °C/2,16 kg).

A (C2) kopolimer lehet például, egy etilén/propilén elasztomer (EPR) vagy etilén/propilén/dién elasztomer (EPDM). A (C2) szintén lehet egy nagyon kissűrűségű polietilén (VLDPE) amely vagy etilén homopolimer vagy egy etilén/alfa-olefin kopolimer. A (C2) lehet az etilénnek egy kopolimere is legalább egy, az alábbiakból kiválasztott termékkel (i) telítetlen karbonsavak, azok sói és azok észterei, (ii) telített karbonsavak vinilészterei és (iii) telítetlen dikarbonsavak, azok sói, azok észterei, félészterei és azok anhidridjei. Előnyös esetben a (C2) egy EPR.

Előnyös esetben, 60-95 tömegrész (C1)-et alkalmazunk 5-40 tömegrész (C2)-re.

A (C1) és (C2) keverékét egy telítetlen karbonsavval graftoljuk, azaz úgy is

mondhatjuk, hogy a (C1) és (C2) kograftolva van. Nem tekintjük az oltalmi körön kívülinek a sav funkcionális származékának alkalmazását. A telítetlen karbonsavak példái azok, amelyek 2-20 szénatomot tartalmaznak, mint például az akrilsav, a metakrilsav, a maleinsav, a fumársav és az itakonsav. Ezeknek a savaknak a funkcionális származékai például a telítetlen karbonsavak anhidridjei, észterszármazékai, amidszármazékai, imidszármazékai és fémsói (mint például alkálifémsói).

A 4-10 szénatomos telítetlen dikarbonsavak és azok funkcionális származékai, előnyösen azok anhidridjei különösen előnyös graftoló monomerek. Ezek a graftoló monomerek például a maleinsav, fumársav, itakonsav, citrakonsav, allil-borostyánkősav, ciklohex-4-én-1,2-dikarbonsav, 4-metil-ciklohex-4-én-1,2-dikarbonsav, biciklo[2.2.1]hept-5-én-2,3-dikarbonsav és x-metil-biciklo[2.2.1]hept-5-én-2,3-dikarbonsav, valamint a maleinsavanhidrid, az itakonsavanhidrid, citrakonsavanhidrid, allil-borostyánkősavanhidrid, ciklohex-4-én-1,2-dikarbonsavanhidrid, 4-metil-ciklohex-4-én-1,2-dikarbonsavanhidrid, biciklo[2.2.1]hept-5-én-2,3-dikarbonsavavanhidrid és x-metil-biciklo[2.2.1]hept-5-én-2,2-dikarbonsavanhidrid. Előnyösen aleinsavanhidridet alkalmazunk.

Különböző ismert eljárásokat alkalmazhatunk a graftoló monomernek a (C1) és (C2) keverékének graftolására. Például ezt elérhetjük a (C1) és (C2) polimereknek 150-300 °C-os magas hőmérsékletre történő felmelegítésével oldószer jelenlétében vagy anélkül és gyökös iniciátor jelenlétében vagy anélkül.

A fenti módon kapott (C1) és (C2) graftolással módosított keverékében a graftoló monomer mennyiségét a célnak megfelelően választhatjuk meg, azonban az előnyösen 0,01-10 tömeg% és még inkább 600 ppm — 2 tömeg% a graftolt (C1) + (C2) tömegére vonatkoztatva. A graftolt monomer mennyiségét borostyánkősavból származó funkciós csoport elemzéssel FTIR spektroszkópiával határozhatjuk meg. A kograftolt (C1) + (C2) MFI (190 °C/2,16 kg) értéke 5-30 g/10 min és előnyösen 13-20 g/10 min.

Előnyös esetben a kograftolt (C1)/(C2) keverék olyan, hogy az MFI_{10}/MFI_2 arány nagyobb, mint 18,5, és az MFI_{10} a 190 °C-on 10 kg terheléssel mért folyásindexet, és az MFI_2 2,16 kg-os terheléssel mért folyásindexet jelenti. Előnyös esetben a kograftolt (C1) és (C2) polimerek keverékének MFI_{20} értéke kisebb, min 24. Az MFI_{20} a 190 °C-on 21,6 kg terheléssel mért folyásindexet jelenti.

A találmány második megvalósítási módjában, a tömeghányadok előnyösen az alábbiak:

60-70 tömeg% poliamid,

20-30 tömeg% polipropilén,

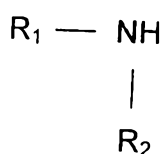
3-10 tömeg% poliolefin, és a terméket úgy állítjuk elő, hogy egy (C4)

poliamidot valamint propilént és egy telítetlen X monomert tartalmazó, graftolt vagy
5 kopolimerizált (C3) kopolimerrel reagáltatunk.

A polipropilén MFI (230 °C/2,16 kg) értéke, előnyösen kevesebb, mint 0,5 g/10 min és előnyösen 0,1 és 0,5 g/10 min tartományban van. Ilyen termékeket ismertetnek az EP 647 681 számú szabadalmi leírásban.

A találmány második megvalósítási módja szerinti graftolt terméket ismertetjük
10 az alábbiakban. Először, a (C3)-at készítjük el, ez vagy propilén és egy telítetlen X monomer kopolimere, vagy egy olyan polipropilén, amelyre egy telítetlen X monomert graftolunk. Az X bármilyen telítetlen monomer lehet, amely propilénnel kopolimerizálható vagy polipropilénre rágraftolható és poliamiddal reagálni képes
15 funkciós csoportja van. Ilyen funkciós csoport lehet például, egy karbonsav, egy dikarbonsavanhidrid vagy egy epoxidcsoport. Az X monomerre példaként említhetjük meg a (met)akrilsavat, maleinsavanhidridet és a telítetlen epoxidokat, mint például a glicidil-(met)akrilátot. Előnyösen maleinsavanhidridet alkalmazunk. Ami a graftolt polipropilénnel kapcsolatban az X graftolva lehet propilén homopolimerekre vagy kopolimerekre, mint például főleg (mól szerint) propilénből álló etilén/propilén
20 kopolimerekre. Előnyösen, (C3) olyan, hogy a X graftolva van. A graftolás önmagában ismert művelet.

A (C4) poliamid vagy poliamid oligomer. Poliamid oligomereket ismertetnek az EP 342066 és a FR 2291225 számú szabadalmi leírásokban. A (C4) poliamidok (vagy oligomerek) a fentiekben említett monomerek kondenzációjából származó ter-
25 mékek. Alkalmazhatunk poliamid keveréket. Előnyösen alkalmazunk PA-6-t, PA-11-t, PA-12-t, PA-6 egységeket és PA-12 egységeket (PA-6/12) tartalmazó kopoliamidot és kaprolaktámon, hexametiléndiaminon és adipinsavon (PA-6/6,6) alapuló kopoliamidot. A (C4) poliamidok vagy oligomerek rendelkezhetnek sav, amin vagy monoamin végcsoportokkal. Abból a célból, hogy a poliamidnak monoamin végcso-
30 portja legyen, egy



általános képletű lánczáró anyag használata szükséges, amely képletben:

R₁ jelentése hidrogénatom vagy legfeljebb 20 szénatomos, lineáris vagy elágazott szénláncú alkilcsoport;

R₂ jelentése legfeljebb 20 szénatomos, lineáris vagy elágazott szénláncú, alkil- vagy alkenilcsoport, telített vagy telítetlen cikloalifás csoport, aromás csoport vagy ezek kombinációi. A lánczáró anyag lehet például, laurilamin vagy oleilamin.

Előnyösen, a (C4) egy PA-6, PA-11 vagy PA-12. A (C3) + (C4) –ben a C4 tömeghányada előnyösen 0,1-60 tömeg%. A (C3) és (C4) reakciója olvadék állapotban történik. Például megtörténhet a (C3) és (C4) összekeverése egy extruderben, általában 230-250 °C hőmérsékleten. Az olvadék átlagos tartózkodási ideje az extruderben 10 sec és 3 perc között van és előnyösen 1-2 perc.

A találmány harmadik megvalósítási módjában vonatkozásában, a tömeghányada előnyösen az alábbiak:

60-70 tömeg% poliamid,

5-15 tömeg% etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimer,

15 a maradék LLDPE, VLDPE vagy metallocén típusú polietilén; előnyös esetben ennek a polietilénnek a sűrűsége 0,870 - 0,925, és az MFI értéke 0,1 - 5 g/10 min tartományban van (190 °C/2,16 kg).

Előnyösen, az etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimerek 0,2-10 tömeg% maleinsavanhidridet és legfeljebb 40 tömeg% és előnyösen 5-40 tömeg% alkil-(met)akrilátot tartalmaznak. Ezeknek az MFI értékei (190 °C/2,16 kg) 2 -100 g/10 min tartományban vannak. Az „alkil-(met)akrilát” kifejezés előnyösen 1-8 szénatomos alkil-akrilátokat és metakrilátokat jelöl és a következők közül megválasztott: metil-metakrilát, etil-akrilát, n-butyl-akrilát, izobutyl-akrilát, 2-etilhexil-akrilát, ciklohexil-akrilát, metil-metakrilát és etil-metakrilát.

25 Az olvadáspont 80-120 °C. Ezek a kopolimerek kereskedelmileg beszerezhetők. Gyökös polimerizálással 200 - 2500 bar tartományba eső nyomáson állíthatják elő.

Például az alábbi keverékeket is alkalmazhatjuk (tömeg%-ban):

1)

30 — 55-70 % PA-6,

— 5-15 % főleg propilént tartalmazó, maleinsavanhidriddel graftolt és ezután monoaminált kaprolaktám oligomerekkel kondenzált etilén/propilén kopolimer,

— a 100 %-ra kiegészítő polipropilén;

2)

— 55-70 % PA-6,

— 5-15 % etilén és (i) egy alkil-(met)akriláttal vagy egy telítetlen karbonsav vinilészterével és (ii) egy telítetlen karbonsavanhidriddel vagy egy telítetlen epoxiddal alkotott legalább egy kopolimer, amely graftolt vagy kopolimerizált,

— kiegészítő mennyiségben polietilén;

3)

— 55-70 % PA-6,

— 5-15 % polietilén vagy etilén és egy alfa-olefin kopolimerek, amelyek maleinsavval vagy glicidil-metakriláttal vannak graftolva,

— kiegészítő mennyiségben nagysűrűségű polietilén.

A benzinnel érintkezésben lévő belső réteg és legalább egy, a lágyítószer, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimereket és EPR-típusú módosítószeret tartalmazó poliamidok vonatkozásában: A poliamidokat választjuk a fentiekben, a külső rétegnél ismertetett poliamidok közül.

Előnyös esetben ez PA-11 vagy PA-12.

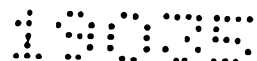
A lágyítószer példaként említhetjük meg a butil-benzolszulfonamidot (BBSA), az etilhexil-parahidroxibenzoátot (EHPB) és a decilhexil-parahidroxibenzoátot (DHPB). Nem tekintjük a találmány oltalmi körén kívülnek a különböző lágyítószer keverékének használatát.

A poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimerek reaktív végcsoportokat tartalmazó poliamid blokkoknak reaktív végcsoportot tartalmazó poliéter blokkok kopolikondenzációjából származnak, mint például, többek között:

1) diamin láncvégeket tartalmazó poliamid blokkoknak dikarbonsav láncvégeket tartalmazó poli(oxialkilén) blokkokkal;

2) dikarbonsav láncvégeket tartalmazó poliamid blokkoknak diamin láncvégeket tartalmazó poli(oxialkilén) blokkokkal, amelyeket az alifás dihidroxilezett alfa,omega-poli(oxialkilén) blokkok, úgynevezett poliéterdiolok ciano-etilezéssel és hidrogénezésével nyertünk;

3) dikarbonsav láncvégeket tartalmazó poliamid blokkoknak poliéterdiolokkal, a kapott termékek ebben a konkrét esetben poli(éterészteramidok). Előnyösen ezeket a kopolimereket alkalmazzuk.



A dikarbonsav láncvégű poliamid blokkok például, alfa,omega-aminokarbonsavak, laktámok vagy dikarbonsavak és diamino lánczáró dikarbonsav jelenlétében történő kondenzációjából származnak.

- 5 A diamino láncvégű poliamid blokkok például, alfa,omega-aminokarbonsavak, laktámok vagy dikarbonsavak és diamino lánczáró diamino jelenlétében történő kondenzációjából származnak.

- 10 A poliéter lehet például egy polietilénlikol (PEG), egy polipropilénlikol (PPG) vagy egy politetrametilénlikol (PTMG). Az utóbbit politetrahidrofuránnak (PTHF) is nevezik.

A poliamid blokkok számszerinti átlagos molekulatömege M_n 300 - 15000 és előnyösen 600 - 5000 közötti tartományban van. A poliéter blokkok számszerinti átlagos molekulatömege M_n 100 - 6000 és előnyösen 200 - 3000 közötti tartományban van.

- 15 Poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó polimerek véletlenszerű eloszlású egységeket is tartalmazhatnak. Ezeket a polimereket poliéter és poliamid blokk prekursorok egyidejű reagáltatásával állíthatjuk elő.

- 20 Például lehetséges poliéterdiol, egy laktám (vagy egy alfa,omega-aminosav) és egy lánczáró disav reagáltatása kis mennyiségű víz jelenlétében. Lényegében nagyon változó hosszúságú poliéter blokkokat és poliamid blokkokat, valamint véletlenszerűen reagáltatott a polimerlánc mentén véletlenszerű eloszlásban lévő, különböző reagenseket tartalmazó polimert nyerünk.

- 25 Ezeknek a poliamid blokkokat és a poliéter blokkokat tartalmazó polimereknek, akár az előzőekben előállított poliamid és poliéter blokkok kopolikondenzációjával, akár egy lépéses reakcióból származnak, 20-75, előnyösen 30-70 Shore D keménységük és 0,8-2,5 belsőviszkozitásuk van 25 °C-on m-krezolban 0,8 g/100 ml kiindulási koncentrációban mérve. Az MFI értékek 5 és 50 közöttiek (235 °C, 1 kg terheléssel).

- 30 A poliéterdiol blokkokat vagy ebben a formában alkalmazzuk és karboxil végcsoporttal rendelkező poliamid blokkokkal kopolikondenzáljuk vagy azokat amináljuk abból a célból, hogy diamino poliéterekké alakítsuk és a karboxil végcsoporttal rendelkező poliamid blokkokkal kondenzáljuk. Ezeket poliamid prekursorokkal és lánczáró anyagokkal is keverhetjük abból a célból, hogy véletlenszerűen eloszlott egységeket tartalmazó poliamid-blokk poliéter-blokk polimereket készítsünk.

Poliamid és poliéter blokkokat tartalmazó polimereket ismertetnek az US 4 331 786, az US 4 115 475, az US 4 195 015, az US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 és az US 4 332 920 számú szabadalmi leírásokban. Megemlíthetjük például a PA-6 blokkokat és PTMG blokkokat tartalmazó kopolimereket és PA-12 blokkokat és PTMG blokkokat tartalmazó kopolimereket.

Poliamid blokkokat és poliéter blokkokat vagy lágyítószer vagy EPR-típusú módosítószer tartalmazó (i) kopolimer mennyiségi aránya a (ii) poliamid mennyiségéhez viszonyítva, tömegben kifejezve, előnyösen 5/95 - 60/40 és előnyösebben 10/90 - 30/70 közötti tartományban van.

10 Nem tekintjük az oltalmi körön kívül levőnek, ha az (i) 2 vagy 3 termék keveréke, amelyeket lágyítószer, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat és EPR-típusú módosítószereket tartalmazó kopolimerek közül választunk ki.

15 A belső réteg poliészterekből is készülhet, azokat a külső rétegnél leírt poliészterek közül választhatjuk meg. A belső réteg poliésztere a külső rétegével azonos lehet.

A belső réteg ugyancsak tartalmazhat elektromosan vezető elemet ahhoz elegendő mennyiségben, hogy a felületi ellenállás kisebb legyen, mint $10^6 \Omega/\square$. Ez előnyösen korom. A korom mennyisége általában 5-30 tömegrész a 100 tömegrész:

20 poliamid és annak lágyítószer és más adalékanyag keverékére, vagy poliamidnak és poliolefinnek poliamid mátrixszal való keverékére, vagy poliészterre vonatkoztatva.

25 Hagyományosan, ezek a csövek védőburkolatot tartalmazhatnak, különösen termoplasztikus polimerekből, termoplasztikus elasztomerekből vagy elasztomer anyagokból, abból a célból, hogy megvédjék a motortól származó helyi túlhevüléstől.

Ezeket a csöveket előállíthatjuk az EP 581 208 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárással és berendezéssel.

Ezeket a csöveket az Uponor Rhorsysteme GmbH-val állíttathatjuk elő.

Szabadalmi igénypontok:

1. Többrétegű cső amely sugárirányban kívülről befelé tartalmaz:
- poliamidból vagy poliolefinből vagy poliészterből kialakított külső réteget,
 - kötőanyagból kialakított réteget,
 - alumíniumréteget,
 - kötőanyagból kialakított réteget,
 - a benzinnel érintkező belső réteget, amely az alábbiak közül megválasztott:
- poliamid és poliolefin keverékei poliamid mátrixszal ,
- poliamidok, amelyek legalább egy terméket tartalmaznak a következők közül: lágyítószeres, poliamid blokkokat és poliéter blokkokat tartalmazó kopolimerek és EPR-típusú módosítószeres,
- poliészterek;
2. Az 1. igénypont szerinti cső, amelyben a benzinnel érintkezésben lévő belső réteg elektromosan vezető elemet tartalmaz elegendő mennyiségben ahhoz, hogy kisebb legyen a felületi ellenállás, mint $10^6 \Omega/\square$.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti cső, amelyben a külső réteg poliamidja a következők közül megválasztott: PA-11 és PA-12.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben a kötőanyag kopoliamid és funkcionális poliolefin közül megválasztott.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben a belső réteg poliamid/poliolefin keverékében a poliolefin tartalmaz (i) egy nagysűrűségű polietilént (HDPE) és (ii) egy (C1) polietilén és egy, az elasztomerek, nagyon kissűrűségű polietilén és az etilén kopolimerek közül választott (C2) polimer keverékét, és a (C1) + (C2) keverék egy telítetlen karbonsavval van kograftolva.
6. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben a belső réteg poliamid/poliolefin keverékében a poliolefin tartalmaz (i) polipropilént és (ii) egy poliolefint, amely poliolefin egy (C4) poliamidnak valamint propilént és egy telítetlen X monomert, amelyet graftolunk vagy kopolimerizálunk, tartalmazó (C3) kopolimerrel való reakciójából származik.
7. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben a belső réteg poli-

amid/poliolefin keverékében a poliolefin (i) LLDPE, VLDPE vagy metallocén típusú polietilént és (ii) egy etilén/alkil-(met)akrilát/maleinsavanhidrid kopolimert tartalmaz.

8. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben a belső réteg poliamidja a következők közül megválasztott: PA-11 és PA-12.

5 9. A 8. igénypont szerinti cső, amelyben a poliamid blokkokat és poliéter blokkokat, vagy lágyítószer vagy EPR-típusú módosítószer tartalmazó (i) kopolimer mennyiségi aránya a (ii) poliamid tömegére vonatkoztatva 5/95 - 60/40 közötti tartományban van.

10 10. A 9. igénypont szerinti cső, amelyben a poliamid blokkokat és poliéter blokkokat, vagy lágyítószer vagy EPR-típusú módosítószer tartalmazó (i) kopolimer mennyiségi aránya a (ii) poliamid tömegére vonatkoztatva 10/90 - 30/70 közötti tartományban van.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti cső, amelyben az Al-réteg vastagsága 0,01 - 1,5 mm.

15 12. A 11. igénypont szerinti cső, amelyben az Al-réteg vastagsága 0,02 - 0,5 mm.

13. A 12. igénypont szerinti cső, amelyben az Al-réteg vastagsága 50 - 100 μ m.

20

abraván 1φ

A meghatalmazott:

Vafi

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda

Dr. Válya József

szabadalmi ügyvéd