



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
B32B 1/08 (2006.01)
B32B 1/02 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B29D 22/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
F16L 11/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B32B 1/08 (2020.08); B32B 1/02 (2020.08); B32B 27/34 (2020.08); B32B 27/08 (2020.08); B29D 22/003 (2020.08); C08L 77/00 (2020.08); C08L 29/04 (2020.08); F16L 11/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2017132709, 19.09.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.09.2017

Дата регистрации:
31.03.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.09.2016 EP 16189917

(43) Дата публикации заявки: 19.03.2019 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 31.03.2021 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

123242, Москва, пл. Кудринская, 1, а/я 35,
"Михайлюк, Сороколат и партнеры -
патентные поверенные"

(72) Автор(ы):

БЕРГЕР Ясмин (DE),
КУМАН Карл (DE),
РЕСИНГ Марио (DE),
ХАЙМИНК Ян (DE),
ФАРЖ Оливье (DE),
АЛЬТКЕМПЕР Штефан (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Эвоник Оперейшенс ГмбХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6555243 B2, 29.04.2003. US
8048504 B2, 01.11.2011. US 7063873 B2,
20.06.2006. RU 2282535 C2, 27.08.2006.

(54) МНОГОСЛОЙНЫЙ ПОЛЫЙ ЭЛЕМЕНТ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙСЯ ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ВЫМЫВАНИЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к многослойному полному элементу, который характеризуется очень высокой устойчивостью к вымыванию и следующим составом: внутренний слой представляет формовочную смесь на основе PA612; усиливающий адгезию слой состоит из формовочной смеси на основе от 20 до 80 частей по весу полиамида, выбранного из PA6, PA66, PA6/66 и их смесей, и от 20 до 80 частей по весу полиамида, выбранного из PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 и их смесей, при этом общая сумма в частях по весу компонентов усиливающего адгезию слоя составляет 100; слой, состоящий из формовочной смеси на основе

сополимера этилена и винилового спирта. Многослойный элемент по изобретению характеризуется высокой деформационной теплостойкостью, высокой ударопрочностью и высокой устойчивостью к вымыванию, то есть уровень содержания как нерастворимых, так и растворимых экстрактов является исключительно низким после контакта с топливом. Совокупность данных свойств позволяет использование многослойного полого элемента в качестве компонента топливной системы, например топливопровода или резервуара для топлива. 8 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B32B 1/08 (2006.01)*B32B 1/02* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*B32B 27/08* (2006.01)*B29D 22/00* (2006.01)*C08L 77/00* (2006.01)*C08L 29/04* (2006.01)*F16L 11/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B32B 1/08 (2020.08); *B32B 1/02* (2020.08); *B32B 27/34* (2020.08); *B32B 27/08* (2020.08); *B29D 22/003* (2020.08); *C08L 77/00* (2020.08); *C08L 29/04* (2020.08); *F16L 11/00* (2020.08)

(21)(22) Application: 2017132709, 19.09.2017

(24) Effective date for property rights:
19.09.2017

Registration date:
31.03.2021

Priority:

(30) Convention priority:
21.09.2016 EP 16189917

(43) Application published: 19.03.2019 Bull. № 8

(45) Date of publication: 31.03.2021 Bull. № 10

Mail address:

123242, Moskva, pl. Kudrinskaya, 1, a/ya 35,
"Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery - patentnye
poverennyye"

(72) Inventor(s):

BERGER, Jasmin (DE),
KUHMAN, Karl (DE),
RESING, Mario (DE),
HEIMINK, Jan (DE),
FARGES, Olivier (DE),
ALTKEMPER, Stefan (DE)

(73) Proprietor(s):

Evonik Operations GmbH (DE)

(54) MULTILAYER HOLLOW ELEMENT, CHARACTERIZED BY HIGH RESISTANCE TO WASHOUT

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: invention relates to a multilayer hollow element, which is characterized by very high resistance to washout and the following composition: the inner layer is a molding mixture based on PA612; the adhesion enhancing layer consists of a molding mixture based on 20 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA6, PA66, PA6 / 66 and their mixtures, and 20 to 80 parts by weight of a polyamide selected from PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 and mixtures thereof, the total amount in parts by weight of the adhesion-enhancing layer components

being 100; a layer consisting of a molding mixture based on a copolymer of ethylene and vinyl alcohol. The multilayer element according to the invention is characterized by high thermal deformation resistance, high impact resistance and high resistance to washout, that is, the content of both insoluble and soluble extracts is extremely low after contact with fuel.

EFFECT: combination of these properties allows the use of the multilayer hollow element as a component of the fuel system, for example, a fuel line or a fuel tank.

9 cl, 1 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение предусматривает многослойный полый элемент, характеризующийся очень высокой устойчивостью к вымыванию, обусловленной выбором формовочных смесей, используемых в отдельных слоях. Многослойный полый элемент главным образом представляет собой полый профиль, например, трубку или резервуар для пропускания или хранения жидких или газообразных сред.

Хорошо известны гибкие трубки, которые используют для перемещения жидких или газообразных сред в автомобильных транспортных средствах. Ранее данная проблема была в удовлетворительной степени решена с помощью однослойных трубок, изготовленных из полиамида или других термопластичных формовочных смесей. В случае с этими однослойными трубками было установлено, что механические свойства, которые сохраняются после установки, такие как высокий показатель удлинения при разрыве и высокая ударопрочность, даже на протяжении всего срока службы автомобильного транспортного средства не очень значительно изменяются под воздействием холода или тепла или при контакте со средами, чтобы это привело к неисправности трубопровода.

Более строгие экологические стандарты привели к отказу от дальнейших разработки и использования однослойных трубок в качестве топливопроводов и от однослойных резервуаров для топлива. В обоих случаях, для автомобильной промышленности необходима не только надлежащая устойчивость к воздействию топлива, но также улучшенное барьерное действие по отношению к компонентам топлива для снижения их выбросов в окружающую среду. В результате это привело к разработке многослойных полых тел, в которых, например, используют сополимер этилена и винилового спирта (EVOH) в качестве материала барьерного слоя. Многослойные композиционные материалы такого типа, которые содержат не только слой EVOH, но также дополнительные слои на основе алифатических полиамидов, известны, например, из патентного документа EP 1216826 A2.

Благодаря их хорошим механическим свойствам, их низкой водопоглощающей способности и их нечувствительности к воздействиям окружающей среды, полиамиды представляют собой полезный материал как для внутреннего слоя, так и для наружного слоя. Однако EVOH несовместим с такими полиамидами, как PA11, PA12, PA1012 или PA1212, и обладает только малой совместимостью с PA612. При этом адгезия между прилегающими слоями является необходимой и, следовательно, может обеспечиваться лишь в том случае, когда имеется промежуточный усиливающий адгезию слой. В автомобильной промышленности на протяжении некоторого периода времени также существовала тенденция к получению более высоких температур в моторном отсеке и, следовательно, в потребности в устойчивых полых телах, используемых при данных температурах. Технические решения, предусматривающие усиливающий адгезию слой на основе, например, полиолефинов, следовательно являются неподходящими из-за их низкой деформационной теплостойкости. В патентном документе EP 1216826A2 данную проблему решили за счет использования слоя усилителя адгезии, содержащего полиамид, выбранный из PA6, PA66 и PA6/66, необязательно сополимер полиамина и полиамида, и полиамид, выбранный из PA11, PA12, PA612, PA1012 и PA1212.

Распространенная тенденция «сокращения массогабаритных параметров двигателя», т. е. уменьшения размера компонентов при сохранении той же производительности с целью уменьшения потребления энергоресурсов двигателями автомобильных транспортных средств, например является не только причиной повышения температуры, которая возникает в моторном отсеке, но также и уменьшения размера клапанов впрыска. Данные клапаны представляют собой форсунки, которые впрыскивают

топливо во впускную систему или камеру сгорания двигателя внутреннего сгорания. Присутствие полярных составных компонентов в разных видах топлива требует, чтобы используемая многослойная трубка была устойчивой к экстракции составных компонентов из используемых материалов. В патентном документе US 6467508 описано осаждение таких экстрактов в топливе и возможную закупорку клапанов впрыска в качестве проблемы. Данную проблему решили путем использования «образующего низкое количество осадков полиамида» во внутреннем слое. «Образующий низкое количество осадков полиамид» представляет собой очищенный полиамид, который получают с помощью сложной и дорогостоящей экстракции метанолом. Посредством такого способа удаляются составные компоненты, вызывающие проблемы, например, олигомеры.

После постепенного уменьшения размера впрыскивающих форсунок в автомобильной промышленности также требуется не только снижение количества экстрактов, которые осаждаются в топливе, но и уменьшение количества экстрактов, которые растворяются в топливе. Эта потребность повысилась из-за появления гибридных транспортных средств, поскольку двигатели внутреннего сгорания в этих транспортных средствах используются в течение непродолжительного периода времени. Таким образом, растворимые экстракты в топливе могут также приводить к закупорке впрыскивающих форсунок за счет высыхания. Обуславливающие проблемы экстракты образуются не только из внутреннего слоя многослойной трубки, но также, в частности, из всех других слоев, которые не отделены от топлива с помощью барьерного слоя (такого как слой EVON). Экстракты представляют собой не только олигомеры, описанные в патентном документе US 6467508, но также и добавки, например, пластификаторы и стабилизаторы используемых формовочных смесей.

Таким образом, задача, рассматриваемая в настоящем изобретении, заключается в обеспечении композиционного материала, состоящего из слоя EVON и по меньшей мере одного полиамидного слоя, который характеризуется высокой деформационной теплостойкостью и высокой ударопрочностью, и в котором, кроме того, обеспечивается надлежащая адгезия слоев, при этом весь многослойный композиционный материал характеризуется высокой устойчивостью к вымыванию, то есть уровень содержания как нерастворимых, так и растворимых экстрактов является исключительно низким после контакта с топливом.

Данная проблема решена с помощью многослойного полого элемента, заявляемого в пункте 1 формулы изобретения, содержащего следующие слои:

I) внутренний слой (слой I), состоящий из формовочной смеси на основе PA612, PA610, PA1010, PA1012 и/или PA1212, и их сополимеров, и их смесей;

II) необязательно усиливающий адгезию слой (слой II), состоящий из формовочной смеси на основе следующих компонентов:

а) 0-80 частей по весу полиамида, выбранного из PA6, PA66, PA6/66 и их смесей,

б) 0-100 частей по весу сополимера полиамин и полиамида и

с) 0-80 частей по весу полиамида, выбранного из PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 и их смесей,

при этом общая сумма в частях по весу компонентов а), б) и с) составляет 100, и при этом дополнительно в общей сумме компонентов а) и б) по меньшей мере 16 частей по весу составляют мономерные звенья, которые получены из капролактама и/или комбинации гексаметилендиамина/адипиновой кислоты, а в общей сумме компонентов б) и с) по меньшей мере 20 частей по весу составляют мономерные звенья, которые получены из ω -аминоундекановой кислоты, лауролактама, комбинации

гексаметилендиамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты, комбинации декан-1,10-диамина/декан-1,10-дикарбоновой кислоты, комбинации декан-1,10-диамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты и/или комбинации додекан-1,12-диамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты;

5 III) слой (слой III), состоящий из формовочной смеси на основе сополимера этилена и винилового спирта,

при этом не более $0,2 \text{ г/м}^2$, предпочтительно не более $0,18 \text{ г/м}^2$ и более предпочтительно не более $0,16 \text{ г/м}^2$ нерастворимого экстракта и не более $7,0 \text{ г/м}^2$,

10 предпочтительно не более $6,0 \text{ г/м}^2$ и более предпочтительно не более

$5,5 \text{ г/м}^2$ растворимого экстракта вымываются из многослойного полого элемента в виде совокупной системы при первом воздействии топлива, как определено с помощью способа, описанного в экспериментальной части описания, в отношении многослойной трубки с такой же слоистой структурой, толщиной стенки 1 мм и внутренним диаметром 15 6 мм. В случае, если многослойный полый элемент имеет другую конфигурацию стенки, то для обеспечения сопоставимости необходимо таким образом привести значение толщины отдельного слоя к общей толщине стенки в 1 мм.

Низкое содержание экстракта достигают обеспечивают посредством выбора полиамида и посредством того, что формовочная смесь слоя I, а также предпочтительно 20 формовочная смесь слоя II не содержат какого-либо пластификатора. Кроме того, является предпочтительным, если формовочная смесь слоя I, а также предпочтительно формовочная смесь слоя II содержат только необходимое количество стабилизаторов и вспомогательных средств, облегчающих обработку.

Выражение «на основе» в данном документе означает, что соответствующая 25 формовочная смесь содержит по меньшей мере 50% по весу, предпочтительно по меньшей мере 60% по весу, более предпочтительно по меньшей мере 65% по весу и особенно предпочтительно по меньшей мере 70% по весу данных полиамидов или сополимера полиамида и полиамида, в каждом случае в пересчете на формовочную смесь в целом. Кроме того, обычно присутствуют дополнительные добавки, подробно 30 описанные ниже, что дает общее итоговое количество, составляющее 100% по весу. Также предпочтительно, если формовочная смесь не содержит каких-либо дополнительных полиамидов.

Выражение «такая же слоистая структура» означает, что одинаковы не только последовательность слоев и состав слоев, но также то, что в случае разной толщины 35 стенки, значения толщины отдельных слоев приведены к общей толщине стенки, составляющей 1 мм.

Внутренний слой (слой I) предназначен для непосредственного контакта со средой, которую транспортируют или хранят.

Многослойный полый элемент предпочтительно является компонентом топливной 40 системы, например, топливопровода или резервуара для топлива, при этом топливом предпочтительно является бензин.

Усиливающий адгезию слой (слой II) является необязательным, в частности, если формовочная смесь слоя I содержит PA610, и особенно, если полиамид слоя I предусматривает PA610, поскольку в данном случае может быть обеспечена адгезия 45 между слоем I и слоем III, которая является достаточной для многих применений. Если слой I представляет собой слой на основе одного или более других полиамидов в соответствии с настоящим изобретением, то обычно необходим слой II или эквивалентный усиливающий адгезию слой.

В предпочтительном варианте осуществления слой I состоит из формовочной смеси на основе PA612, PA610, PA1010, PA1012 и/или PA1212, и их сополимеров, и их смесей. В данном варианте осуществления формовочная смесь, также предпочтительно слоя II не содержит ни PA11, ни PA12.

5 Более предпочтительно полиамид слоя I представляет собой PA612. В данном случае формовочная смесь слоя II также предпочтительно содержит смесь из PA612 и PA6 в качестве полиамидного компонента.

Количество компонента а), присутствующего в формовочной смеси слоя II, предпочтительно составляет по меньшей мере 0,5 части по весу, более предпочтительно по меньшей мере 10 частей по весу, особенно предпочтительно по меньшей мере 20
10 частей по весу и наиболее предпочтительно по меньшей мере 30 частей по весу, при этом верхний предел составляет предпочтительно 70 частей по весу и более предпочтительно 60 частей по весу.

Количество компонента б), присутствующего в формовочной смеси слоя II, предпочтительно составляет по меньшей мере 0,5 части по весу, более предпочтительно по меньшей мере 2 частей по весу, особенно предпочтительно по меньшей мере 5 частей по весу и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 частей по весу, при этом
15 верхний предел составляет предпочтительно 80 частей по весу, более предпочтительно 60 частей по весу и особенно предпочтительно 40 частей по весу.

Количество компонента с), присутствующего в формовочной смеси слоя II, предпочтительно составляет по меньшей мере 0,5 части по весу, более предпочтительно по меньшей мере 10 частей по весу, особенно предпочтительно по меньшей мере 20 частей по весу и наиболее предпочтительно по меньшей мере 30 частей по весу, при
20 этом верхний предел составляет предпочтительно 70 частей по весу и более предпочтительно 60 частей по весу.

В предпочтительном варианте осуществления слои I, II и III расположены последовательно друг за другом.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления с наружной стороны слоя III расположены дополнительные слои, которые предпочтительно состоят из
30 полиамидных формовочных смесей. В данном случае особенно предпочтительно, когда к наружной стороне прилегает слой IV, содержащий ту же комбинацию полиамидов, что и слой II. Наиболее предпочтительно на нем расположен слой V, состоящий из полиамидной формовочной смеси на основе PA11, PA12 или тех же полиамидов, как и в слое I; таким образом обеспечиваются механические свойства, необходимые для
35 применения, в то же время слой III эффективно защищен от проникновения влаги воздуха, которая может уменьшать барьерное действие.

В контексте настоящего изобретения, если это является желательным для целей данной заявки, между слоем II и слоем III и/или между слоем III и слоем IV может также присутствовать дополнительный слой полиамидной формовочной смеси на основе
40 полиамида, характеризующегося хорошей адгезией с EVOH. Таким полиамидом является, например, PA6, PA66 или PA6/66.

В простейшем случае слой II представляет собой смесь компонентов а) и с). Поскольку эти полимеры в значительной степени несовместимы друг с другом, то в ходе получения смеси при стандартных температурах обработки, что приводит к получению физической
45 смеси, надлежащая активность усилителя адгезии достигается лишь в относительно небольшой части состава. Лучших результатов достигают в тех случаях, если полиамидную смесь получают в условиях, при которых два полиамида в определенной степени вступают в реакцию друг с другом через концевые группы или с помощью

реакции переамидирования с получением блок-сополимеров. Для этой цели обычно необходимы температуры выше 250°C, предпочтительно выше 280°C и более предпочтительно выше 300°C, и если в этом возникает необходимость, обычно необходимо присутствие катализаторов, таких как гипофосфористая кислота, оксид дибутилолова, трифенилфосфин или фосфорная кислота. Также можно начать с полиамидной смеси, изначально полученной в стандартных технологических условиях обработки, которую затем подвергают твердофазной дополнительной поликонденсации в условиях, которые являются стандартными для полиамидов. Такими обычно являются температуры от выше 140°C до температуры, которая на приблизительно 5 К ниже точки плавления кристаллита T_m , предпочтительно температуры от выше 150°C до температуры, которая на приблизительно 10 К ниже T_m , при этом время прохождения реакции составляет от 2 до 48 часов, предпочтительно от 4 до 36 часов и более предпочтительно от 6 до 24 часов. Особенно предпочтительно, если один полиамид содержит в избытке концевые аминогруппы, а другой полиамид содержит в избытке концевые карбоксильные группы. И наконец, связывание компонентов а) и с) также можно осуществлять путем добавления реакционноспособного соединения, которое предпочтительно соединяет концевые группы полиамидов друг с другом, например, бисоксазолина, бискарбодиимида, бисангидрида, диизоцианата или соответствующих соединений, содержащих три или более функциональных групп.

Другим способом обеспечения совместимости компонентов а) и с) друг с другом является добавление эффективного количества компонента б).

Отдельные компоненты более подробно описаны в данном документе ниже.

РА6 получают с помощью полимеризации капролактама с раскрытием цикла.

РА66 получают с помощью поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Подобно РА6, он также коммерчески доступен в виде множества типов.

РА6/66 представляет собой продукт сополиконденсации мономеров капролактама, гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

Сополимер полиамина и полиамида получают с использованием следующих мономеров:

а) от 0,5% до 25% по весу, предпочтительно от 1% до 20% по весу и более предпочтительно от 1,5% до 16% по весу, в пересчете на сополимер полиамина и полиамида, полиамина по меньшей мере с 4, предпочтительно по меньшей мере с 8 и более предпочтительно по меньшей мере с 11 атомами азота и среднечисловой молекулярной массой M_n , составляющей по меньшей мере 146 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 500 г/моль и более предпочтительно по меньшей мере 800 г/моль, а также

б) образующих полиамиды мономеров, выбранных из лактамов, ω -аминокарбоновых кислот и/или комбинаций в эквимольных количествах диамина и дикарбоновой кислоты.

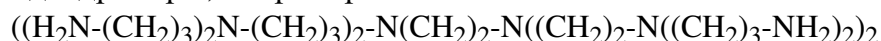
В предпочтительном варианте осуществления концентрация аминогрупп в сополимере полиамина и полиамида находится в диапазоне от 100 до 2500 ммоль/кг.

В качестве полиаминов можно использовать следующие классы соединений:

- поливиниламины (Römpp Chemie Lexikon [Römpp's Chemical Dictionary], 9th Edition, Volume 6, page 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);

- полиамины, полученные из чередующихся поликетонов (DE-A 19654058);

- дендримеры, например



(DE-A-19654179) или

трис(2-аминоэтил)амин, N,N-бис(2-аминоэтил)-N',N'-бис[2-[бис(2-аминоэтил)амино]этил]-1,2-этандиамин,

3,15-бис(2-аминоэтил)-6,12-бис[2-[бис(2-аминоэтил)амино]этил]-9-[бис[2-бис(2-аминоэтил)амино]этил]амино]этил]-3,6,9,12,15-пентаазагептадекан-1,17-диамин (J. M. Warakomski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000-1004);

- линейные полиэтиленимины, которые можно получать посредством полимеризации 4,5-дигидро-1,3-оксазолов с последующим гидролизом (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

- разветвленные полиэтиленимины, которые можно получать посредством полимеризации азиридинов (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) и которые обычно имеют следующее распределение аминогрупп:

от 25 до 46% первичных аминогрупп,
от 30 до 45% вторичных аминогрупп и
от 16 до 40% третичных аминогрупп.

В предпочтительном случае среднечисловая молярная масса M_n полиамина составляет не более 20000 г/моль, более предпочтительно не более 10000 г/моль и особенно предпочтительно не более 5000 г/моль.

Лактамы и ω -аминокарбоновые кислоты, которые можно использовать как образующие полиамиды мономеры, содержат от 4 до 19 атомов углерода, в частности от 6 до 12. Особенно предпочтительным является применение капролактама, ϵ -аминокапроновой кислоты, каприлолактама, ω -аминокаприловой кислоты, лауролактама, ω -аминододекановой кислоты и/или ω -аминоундекановой кислоты.

Примерами комбинаций диамина и дикарбоновой кислоты являются гексаметилендиамин/адипиновая кислота, гексаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота, октаметилендиамин/себацಿನовая кислота, декаметилендиамин/себацಿನовая кислота, декаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота, додекаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота и додекаметилендиамин/2,6-нафталиндикарбоновая кислота. Однако возможно применение не только этих, но также любой другой комбинации, например, декаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота/терефталевая кислота, гексаметилендиамин/адипиновая кислота/терефталевая кислота, гексаметилендиамин/адипиновая кислота/капролактама, декаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота/ ω -аминоундекановая кислота, декаметилендиамин/додекандикарбоновая кислота/лауролактама, декаметилендиамин/терефталевая кислота/лауролактама или додекаметилендиамин/2,6-нафталиндикарбоновая кислота/лауролактама.

В случае сополимера полиамина и полиамида содержание полиамидного компонента может изменяться в очень широких пределах, поскольку совместимость с полиамидами компонентов а) и с), очевидно, определяется другими факторами, и обычно приведено.

Сополимеры полиамина и полиамида можно получать с помощью разных способов.

Один способ заключается в совместном добавлении образующих полиамиды мономеров и полиамина и проведение полимеризации или поликонденсации. Однако предпочтительный способ заключается в проведении двухстадийного процесса, в котором сначала осуществляют расщепление лактама и предварительную полимеризацию в присутствии воды (в качестве альтернативы используют соответствующие ω -аминокарбоновые кислоты или диамины и дикарбоновые кислоты,

и их подвергают непосредственной предварительной полимеризации); на второй стадии добавляют полиамин. Затем уменьшают давление в системе при температурах от 200 до 290°C и проводят поликонденсацию в потоке азота или при пониженном давлении.

Еще один предпочтительный способ заключается в гидролитическом разложении полиамида с получением преполимера и в одновременном или последующем проведении реакции с полиамином. Предпочтение отдают использованию полиамидов, в которых разность в количестве концевых групп равна примерно нулю.

С помощью данных способов можно получить сверхвысокоразветвленные полиамиды с кислотным числом, составляющим менее 40 ммоль/кг, предпочтительно менее 20 ммоль/кг и более предпочтительно менее 10 ммоль/кг. Уже после прохождения реакции продолжительностью 1-5 часов при температурах от 200°C до 290°C фактически достигают полного превращения.

Если не планируют проведения реакции до конца с получением расплава, сополимер полиамин и полиамида в соответствии с предшествующим уровнем техники также можно подвергнуть дополнительной поликонденсации в твердой фазе.

РА11 получают путем поликонденсации ω -аминоундекановой кислоты, тогда как РА12 путем полимеризации лауролактама с раскрытием цикла. Оба полимера являются коммерчески доступными в виде множества типов.

РА610 получают с помощью известного способа поликонденсации смеси, содержащей эквивалентные количества гексаметилендиамина и декан-1,10-дикарбоновой кислоты, тогда как РА612 получают с помощью известного способа поликонденсации смеси, содержащей эквивалентные количества гексаметилендиамина и додекан-1,12-дикарбоновой кислоты, и аналогичным образом получают РА1010 с помощью поликонденсации смеси, содержащей эквивалентные количества декан-1,10-диамина и декан-1,10-дикарбоновой кислоты.

РА1012 получают с помощью способа поликонденсации смеси, содержащей эквивалентные количества декан-1,10-диамина и додекан-1,12-дикарбоновой кислоты, тогда как РА1212 получают с помощью аналогичного способа из додекан-1,12-диамина и додекан-1,12-дикарбоновой кислоты.

Преимущественно в данном документе также можно использовать смеси разных полиамидов, например, РА12/РА1012 или РА12/РА1212. Такие смеси отличаются, в частности, особенно высокой ударопрочностью при низкой температуре; они описаны, например, в EP-A-0 388 583.

Полиамидные формовочные смеси слоев I, II, IV и V, используемые в соответствии с настоящим изобретением, также в дополнение к описанным полимерным компонентам содержат добавки. Эти дополнительные добавки, с учетом упоминаемых ниже ограничений, представляют собой, например:

- a) стабилизаторы,
- b) другие полимеры,
- c) модифицирующие добавки, увеличивающие ударную прочность,
- d) пластификаторы,
- e) пигменты и/или красители,
- f) добавки, которые повышают электропроводность, и
- g) вспомогательные средства, облегчающие обработку.

В предпочтительном варианте осуществления формовочные смеси содержат эффективное количество стабилизатора окисления и более предпочтительно эффективное количество стабилизатора окисления в комбинации с эффективным количеством медьсодержащего стабилизатора. Примеры подходящих стабилизаторов окисления

включают ароматические амины, пространственно затрудненные фенолы, фосфиты, фосфониты, тиосинергисты, гидроксилламины, производные бензофуранона, модифицированные акрилоилом фенолы и т. д. Значительное количество таких стабилизаторов окисления являются коммерчески доступными, например, под
 5 торговыми названиями Naugard 445, Irganox 1010, Irganox 1098, Irgafos 168, P-EPQ или Lowinox DSTDP. Как правило, формовочные смеси содержат от приблизительно 0,01% до приблизительно 2% по весу и предпочтительно от приблизительно 0,1% до приблизительно 1,5% по весу стабилизатора окисления.

Помимо этого, формовочные смеси также могут дополнительно содержать УФ-
 10 стабилизатор/светостабилизатор типа HALS. Подходящие УФ-стабилизаторы преимущественно представляют собой органические поглотители УФ-излучения, например, производные бензофенона, производные бензотриазола, оксалианилиды или фенилтриазины. Светостабилизаторы типа HALS представляют собой производные тетраметилпиперидина; они представляют собой ингибиторы, которые действуют как
 15 акцепторы радикалов. УФ-стабилизаторы и светостабилизаторы можно преимущественно применять в комбинации. Значительное количество типов обоих стабилизаторов является коммерчески доступным; в отношении дозирования можно следовать инструкциям производителя.

Формовочные смеси могут дополнительно содержать стабилизатор гидролиза, к
 20 примеру, мономерный, олигомерный или полимерный карбодиимид, или бис-оксазолин.

Примеры других полимеров, которые могут присутствовать в формовочных смесях в качестве добавки, включают полиэфирамиды или политетрафторэтилен (PTFE).

Модифицирующие каучуки, увеличивающие ударную прочность, для полиамидных формовочных смесей известны из предшествующего уровня техники. Они содержат
 25 функциональные группы, образованные из ненасыщенных реакционноспособных соединений, которые либо входят в состав главной цепи полимера, либо привиты к главной цепи полимера. Наиболее часто используют ЕРМ- или ЕРДМ-каучук, которые подвергли свободнорадикальному прививанию с малеиновым ангидридом. Каучуки такого типа также можно использовать вместе с нефункционализированным
 30 полиолефином, например, изотактическим полипропиленом, как описано в патентном документе EP-A-0683210.

Известны пластификаторы и их применение в полиамидах. Общий обзор пластификаторов, подходящих для полиамидов, можно найти в Gächter/Müller, Kunststoffadditive [Plastics additives], C. Hanser Verlag, 2nd Edition, p. 296.

Примеры традиционных соединений, подходящих для использования в качестве
 35 пластификаторов, включают сложные эфиры пара-гидроксibenзойной кислоты, содержащие 2-20 атомов углерода в спиртовом фрагменте, или амиды арилсульфоновых кислот, содержащие от 2 до 12 атомов углерода в аминном фрагменте, предпочтительно представляют собой амиды бензолсульфоновой кислоты.

Применимые пластификаторы включают этил-пара-гидроксibenзоат, октил-пара-
 40 гидроксibenзоат, изогексадецил-пара-гидроксibenзоат, N-н-октилтолуолсульфонамид, N-н-бутилбензолсульфонамид или N-2-этилгексилбензолсульфонамид.

Примеры подходящих пигментов и/или красителей включают углеродную сажу, окись железа, сульфид цинка, ультрамарин, нигрозин, перламутровые пигменты и
 45 хлопьевидные частицы металла.

Примеры добавок, которые повышают электропроводность, включают токопроводящую сажу или углеродные нанотрубки.

Примеры подходящих веществ для улучшения технологических свойств включают

парафины, жирные спирты, амиды жирных кислот, стеараты, такие как стеарат кальция, парафиновые воски, монтанаты или полисилоксаны.

Формовочные смеси получают из отдельных составных компонентов с помощью способа, известного специалисту в данной области техники, путем смешивания в

расплаве.

ЕВОН в слое III представляет собой сополимер этилена и винилового спирта. Содержание этилена в сополимере обычно составляет 25-60 мол. % и, в частности, 28-45 мол. %. Коммерчески доступными является большое количество типов. В качестве примера ссылаются на брошюру компании Kuraray EVAL Europe «Introduction to Kuraray EVALTM Resins», Version 1.2/9810. Помимо ЕВОН согласно предшествующему уровню техники формовочные смеси могут содержать дополнительные добавки, как это принято для использования в случае применений барьерных слоев. Добавки такого типа обычно являются частью ноу-хау поставщика ЕВОН.

Если многослойный композиционный материал согласно настоящему изобретению используют для перемещения или хранения воспламеняющихся жидкостей, газов или пылевидных веществ, например, топлива или паров топлива, то рекомендуется придать электропроводность одному из слоев, которые образуют часть композиционного материала. Этого можно достичь посредством составления массы с электропроводящей добавкой согласно любому способу из предшествующего уровня техники. Примеры токопроводящих добавок, которые можно использовать, включают токопроводящую сажу, хлопьевидные частицы металла, порошок металла, металлизированные стеклянные бусины, металлизированные стеклянные волокна, металлические волокна (например, из нержавеющей стали), металлизированные нитевидные кристаллы, углеродные волокна (а также металлизированные углеродные волокна), токопроводящие по своей природе полимеры или графитовые фибриллы. Также возможно применение смесей различных токопроводящих добавок.

В предпочтительном случае электропроводящий слой находится в непосредственном контакте со средой, которую перемещают или хранят, и характеризуется удельным поверхностным сопротивлением не более 10^9 Ом/квадрат, а предпочтительно не более 10^6 Ом/квадрат. Способ измерения для определения сопротивления многослойных трубок разъясняется в SAE J 2260 за ноябрь 2004 года. В данном случае либо слой I является полностью электропроводящим, либо слой I состоит из двух подслоев, одному из которых придали электропроводность, а другой не являлся электропроводящим.

Если многослойный композиционный материал согласно настоящему изобретению выполнен в виде полого профиля (например, трубки) или резервуара, указанный композиционный материал может быть заключен в оболочку с помощью дополнительного слоя эластомера. Для заключения в оболочку подходящими являются как композиции на основе сшитого каучука, так и термопластичные эластомеры. Оболочку можно наносить на многослойный композиционный материал либо с применением дополнительного усилителя адгезии, либо без него, например, с помощью совместной экструзии, экструзии через поперечную экструзионную головку или посредством натягивания предварительно изготовленного эластомерного шланга на предварительно экструдированную многослойную трубку. Оболочка обычно имеет толщину 0,1-4 мм и предпочтительно 0,2-3 мм.

Примеры подходящих эластомеров включают хлоропреновый каучук, этилен-пропиленовый каучук (EPM), этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM), эпихлоргидриновый каучук (ECO), хлорированный полиэтилен, акрилатный каучук,

хлорсульфированный полиэтилен, силиконовый каучук, пластифицированный PVC, полиэфирамиды, содержащие сложноэфирные группы, или простые полиэфирамиды.

Многослойный композиционный материал можно изготавливать на одной или на нескольких стадиях, например, с помощью одностадийного способа посредством
 5 формования многослойной конструкции, совместной экструзии, совместной экструзии с формованием раздувом (в том числе, например, 3D-формования раздувом, экструзии заготовки для выдувания в открытую полуформу, 3D-манипуляции с заготовкой для выдувания, формования раздувом с отсасыванием, 3D-формования раздувом с отсасыванием, последовательного формования раздувом) или с помощью
 10 многостадийных способов, которые описаны, например, в патентном документе US 5554425.

Далее настоящее изобретение разъяснено в следующей экспериментальной части с помощью примеров.

В данных примерах использовали следующие компоненты/формовочные смеси:
 15 VESTAMID LX9002: пластифицированная и ударопрочная формовочная смесь для экструзии на основе PA12 от EVONIK Resource Efficiency GmbH.

VESTAMID SX8002: пластифицированная и ударопрочная формовочная смесь для экструзии на основе PA612 и PA6 от EVONIK Resource Efficiency GmbH.

VESTAMID SX8001: пластифицированная и ударопрочная формовочная смесь для
 20 экструзии на основе PA6 от EVONIK Resource Efficiency GmbH.

EVAL F101: EVON от KURARAY с 32 мол. % этилена.

Пример 1

Пятислойную трубку с внешним диаметром 8 мм и общей толщиной стенки 1 мм получали с помощью совместной экструзии, при этом конфигурация слоев была
 25 следующей:

слой V: VESTAMID LX9002;

слой IV: VESTAMID SX8002;

слой III: EVAL F101;

слой II: ударопрочная формовочная смесь для экструзии на основе PA612 и PA6 со
 30 следующим составом:

65,3% по весу PA612,

17,5% по весу PA6,

16% по весу полиолефиновой модифицирующей добавки, увеличивающей ударную
 прочность,

35 1,2% по весу стабилизатора и

0,02% по весу стеарата кальция в качестве вспомогательного средства, облегчающего
 обработку;

слой I: ударопрочная формовочная смесь для экструзии на основе PA612 со
 следующим составом:

40 89,5% по весу PA612,

10% по весу полиолефиновой модифицирующей добавки, увеличивающей ударную
 прочность,

0,5% по весу стабилизатора и

0,02% по весу стеарата кальция.

45 Сравнительный пример 1 (согласно патентному документу EP 1216826 A2; для использования в автомобильной промышленности в виде топливопроводов)

Четырехслойную трубку с внешним диаметром 8 мм и общей толщиной стенки 1 мм получали с помощью совместной экструзии, при этом конфигурация слоев была

следующей:

слой V: VESTAMID LX9002;

слой IV: VESTAMID SX8002;

слой III: EVAL F101;

5 слой I: VESTAMID SX8001;

Испытания

а) Испытание на растяжение. Многослойные трубки испытывали в соответствии с DIN EN ISO 527-1 при скорости вытяжки 100 мм/мин. Испытуемые образцы имели длину приблизительно 200 мм, зафиксированная длина составляла 100 мм и расстояние до тензодатчика составляло 50 мм.

б) Испытание на ударный изгиб. Измерение ударной прочности для многослойных трубок проводили в соответствии с DIN 73378 при 23°C и -40°C. С этой целью использовали в каждом случае десять отрезков трубок длиной приблизительно 100 мм.

с) Ударное испытание падающим грузом. Ударное испытание падающим грузом проводили в соответствии с установленными нормами SAE. Оно включало обеспечение возможности падения конкретного веса на испытуемый образец с предписанной высоты падения. Это испытание использовали для определения характеристик ударной прочности многослойных трубок под воздействием удара в соответствии с SAE J2260 и SAE J844. В каждом случае десять испытуемых образцов измеряли при -40°C и, после воздействия на них испытания, подвергали визуальному осмотру в отношении повреждения.

д) Испытание на расслоение. Испытание на расслоение проводили с использованием прибора для испытания на растяжение Zwick BZ 2.5/TN1S, к которому прикреплены устройство для измерения растяжения и вращающееся металлическое колесо, что позволяет отдельным слоям в испытуемом образце отделяться друг от друга. Испытание на расслоение в соответствии с DIN EN ISO 2411 использовали для определения адгезии между двумя слоями посредством измерения силы, необходимой для отделения двух слоев друг от друга. С этой целью отрезки трубок из многослойных трубок длиной 20 см разделяли в продольном направлении на три части с использованием режущего устройства.

Перед началом измерения использовали кронциркули для повторяющегося измерения ширины образца в различных точках и среднее значение вводили в программное обеспечение для оценки. Начиная отслаиваться конец одного слоя затем фиксировали в зажиме, который непрерывно тянул указанный слой от второго слоя под углом 90°.

Слои разрывали при скорости испытания 50 мм/мин., в то время как одновременно записывался график зависимости необходимой силы в ньютонах от перемещения в миллиметрах. Этот график использовали для определения сопротивления расслоению в ньютонах на миллиметр, который относится к ширине зоны адгезионного контакта.

е) Просачивание топлива. Измерение просачивания топлива использовали для определения того, как много топлива за сутки и на каком протяжении в метрах трубки/квадратных метров площади внутренней поверхности трубки просачивается через топливопровод в случае хранения в постоянном состоянии при 60°C. Отрезки трубок длиной 300 мм взвешивали, затем заполняли 300 мл CE10 (композиция в соответствии с ASTM D471: 45% по объему толуола, 45% по объему изоктана и 10% по объему этанола) и закрывали концы. Заполненные трубки снова взвешивали для того, чтобы определить потерю веса и таким образом проникающую массу топлива за определенные промежутки времени. Эффективная длина просачивания составляла 285 мм.

f) Устойчивость к вымыванию. С помощью определения вымывания определяли, сколько внутренней поверхности трубки в г/м^2 в виде растворимых и нерастворимых составных компонентов экстрагируется из многослойного композиционного материала после воздействия топлива. С этой целью отрезок трубки длиной 2 м полностью
 5 заполняли тестовым топливом FAM B (в соответствии с DIN 51604-1/2) и закрывали, и хранили при 60°C в течение 96 ч. После охлаждения содержимое трубки выливали в стакан и споласкивали 20 мл FAM B. Полученную жидкость хранили при 23°C в течение 24 ч. Затем тестируемую жидкость фильтровали при пониженном давлении при 23°C и споласкивали 20 мл FAM B. Отфильтрованную среду оставляли для выпаривания в
 10 вытяжном шкафу при комнатной температуре. Таким образом получали растворимые экстракты, количество которых определяли посредством взвешивания. Фильтрат сушили при 40°C в течение 24 ч. и взвешивали. Разницу в сравнении с исходным весом фильтрата использовали для определения количества нерастворимых экстрактов.

Результаты показаны в таблице 1.

15 Таблица 1. Конфигурации слоев и результаты испытаний

	Сравнительный пример 1	Пример 1
Слой V	VESTAMID LX9002; 0,3 мм	VESTAMID LX9002; 0,45 мм
Слой IV	VESTAMID SX8002; 0,1 мм	VESTAMID SX8002; 0,1 мм
Слой III	EVAL F101; 0,15 мм	EVAL F101; 0,15 мм
Слой II	--	0,1 мм
Слой I	VESTAMID SX8001; 0,45 мм	0,2 мм
Адгезия [Н/мм]	Слоя V к слою IV: 9,5	Слоя V к слою IV: 11,3
	Слоя IV к слою III: 8,3 Слоя III к слою I: разделение невозможно	Слоя IV к слою III: 9,6 Слоя III к слою II: 8,7 Слоя II к слою I: разделение невозможно
		разделение невозможно
Ударная прочность при 23°C	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
при -40°C	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
Ударное испытание падающим грузом SAE J844, -40°C	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
SAE J2260, -40°C	Трещины отсутствуют	Трещины отсутствуют
30 Просачивание топлива [$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$]	1,5	1,9
Устойчивость к вымыванию, нерастворимые экстракты [$\text{г}/\text{м}^2$]	0,32	0,16
Устойчивость к вымыванию, растворимые экстракты [$\text{г}/\text{м}^2$]	41,1	5,4

35 Таким образом, трубка в соответствии с настоящим изобретением удовлетворяет требованиям, предъявляемым к топливопроводам, и обладает отличной устойчивостью к вымыванию по сравнению с используемыми в настоящее время трубками.

(57) Формула изобретения

1. Многослойный полый элемент, содержащий следующие слои:

40 I) внутренний слой (слой I), состоящий из формовочной смеси на основе PA612;

II) усиливающий адгезию слой (слой II), состоящий из формовочной смеси на основе следующих компонентов:

а) 20-80 частей по весу полиамида, выбранного из PA6, PA66, PA6/66 и их смесей и

45 б) 20-80 частей по весу полиамида, выбранного из PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 и их смесей,

при этом общая сумма в частях по весу компонентов а) и б) составляет 100, и при этом дополнительно в компоненте а) по меньшей мере 16 частей по весу составляют мономерные звенья, которые получены из капролактама и/или комбинации

гексаметилендиамина/адипиновой кислоты, а в компоненте б) по меньшей мере 20 частей по весу составляют мономерные звенья, которые получены из ω -аминоундекановой кислоты, лауролактама, комбинации гексаметилендиамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты, комбинации декан-1,10-диамина/декан-1,10-дикарбоновой кислоты, комбинации декан-1,10-диамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты и/или комбинации додекан-1,12-диамина/додекан-1,12-дикарбоновой кислоты;

III) слой (слой III), состоящий из формовочной смеси на основе сополимера этилена и винилового спирта,

при этом формовочная смесь слоя I и формовочная смесь слоя II не содержат какого-либо пластификатора, и при этом дополнительно не более 0,2 г/м² нерастворимого экстракта и не более 7,0 г/м² растворимого экстракта вымываются из многослойного полого элемента в виде совокупной системы при первом воздействии топлива, как определено с помощью способа, описанного в экспериментальной части, в отношении многослойной трубки с такой же слоистой структурой, толщиной стенки 1 мм и внутренним диаметром 6 мм; и

при этом слой II получают при условиях, при которых два полиамида в определенной степени вступают в реакцию друг с другом через концевые группы или с помощью реакции переамидирования с получением блок-сополимеров, или добавляют 0,5-80 частей по весу сополимера полиамина и полиамида.

2. Многослойный полый элемент по п. 1, отличающийся тем, что слои I, II и III расположены последовательно друг за другом.

3. Многослойный полый элемент по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что с наружной стороны к нему прилегает по меньшей мере один дополнительный слой, предпочтительно состоящий из полиамидной формовочной смеси.

4. Многослойный полый элемент по п. 3, отличающийся тем, что дополнительный слой представляет собой слой IV, содержащий ту же комбинацию полиамидов, что и слой II.

5. Многослойный полый элемент по п. 3 или 4, отличающийся тем, что один из дополнительных слоев представляет собой слой V, который расположен после слоя IV и представляет собой слой на основе тех же полиамидов, что и слой I.

6. Многослойный полый элемент по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он представляет собой полый профиль, в частности трубку или резервуар.

7. Многослойный полый элемент по п. 6, отличающийся тем, что он содержит один или более дополнительных слоев, выбранных из электропроводящего слоя и эластомерной оболочки.

8. Многослойный полый элемент по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он представляет собой компонент топливной системы.

9. Многослойный полый элемент по п. 8, отличающийся тем, что он представляет собой топливопровод или резервуар для топлива.