



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 963**

51 Int. Cl.:

B05D 1/10 (2006.01)

B32B 1/02 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

B60K 15/077 (2006.01)

B60K 15/03 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01305612 .2**

86 Fecha de presentación : **28.06.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1166892**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54

Título: **Procedimiento para la producción de un artículo conformado que presenta propiedades de barreras excelentes.**

30

Prioridad: **30.06.2000 US 608011**
22.03.2001 US 813890

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73

Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**
1621, Sakazu, Kurashiki-City
Okayama-Pref., JP

72

Inventor/es: **Chan, Hong-Ta James;**
Watanabe, Tomoyuki;
Lambert, William Scott y
Hayashi, Nahoto

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 270 963 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un artículo conformado que presenta propiedades de barrera excelentes.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a recipientes multicapa de combustible.

10

Descripción de los antecedentes

La poliolefina es una resina con buenas resistencia al agua, resistencia mecánica y moldeabilidad, y se moldea en fundido en diversas formas de película, en botellas y en otras de entre muchas aplicaciones. Por otra parte, para fabricar artículos conformados con una poliolefina con dichas propiedades de barrera y de resistencia al aceite, resultan preferidas las formas de realización de artículos conformados multicapa que comprenden una capa de poliolefina y una capa de material de barrera. Sin embargo, los materiales de barrera típicamente de copolímero de etileno-alcohol vinílico (en adelante denominado EVOH) y otros, no siempre resultan satisfactoriamente adhesivos a la poliolefina, y los artículos conformados multicapa con frecuencia experimentan despegue entre las capas de poliolefina y de barrera.

Con el fin de resolver este problema, se han desarrollado diversos tipos de resinas adhesivas, incluyendo las poliolefinas modificadas con anhídrido maleico (polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo), copolímeros de etileno-acrilato de etilo-anhídrido maleico, etc. Con estas resinas adhesivas, se forman artículos conformados multicapa de poliolefina y un material de barrera mediante coextrusión o similar, en la que el sustrato de poliolefina se lamina con el material de barrera con la resina adhesiva interpuesta entre ellos, y presentan muchas aplicaciones.

Sin embargo, existe el problema durante la utilización de las resinas adhesivas indicadas anteriormente, de que resulta necesaria una etapa adicional en el procedimiento de producción y, por lo tanto, de que se incrementan los costes de producción. Para formas complejas, resulta preferido el moldeo por inyección. Sin embargo, no resulta fácil moldear formas multicapa por inyección. Con frecuencia resulta difícil obtener artículos multicapa moldeados por inyección de poliolefina laminada con un material de barrera con una resina adhesiva interpuesta entre ellos, y la forma de estos artículos multicapa moldeados por inyección se encuentra con frecuencia limitada.

Para fabricar dichas formas complejas con propiedades de barrera, se conoce un procedimiento para el revestimiento de las formas con una solución de un material de barrera. Se da a conocer un ejemplo del procedimiento en la patente US nº 4.487.789, en la que la técnica dada a conocer comprende formar una capa de una solución de EVOH disuelta en un disolvente mixto de alcohol-agua, sobre un sustrato, seguido de su secado para formar una película sobre el mismo. En general, sin embargo, el procedimiento con frecuencia requiere un tratamiento complicado de imprimación e incluso un tratamiento adhesivo para garantizar una resistencia de adhesión suficiente entre capas, entre el sustrato y el EVOH, resultando por lo tanto en un incremento de los costes de producción.

La patente japonesa abierta al público nº 115472/1991 da a conocer una resina de revestimiento pulverulenta de EVOH, y se hace referencia a los plásticos en dicha patente como un ejemplo de sustrato que puede revestirse con la resina de revestimiento pulverulenta. Sin embargo, la memoria abierta al público no hace referencia a una técnica para la aplicación de la resina de revestimiento pulverulenta de EVOH sobre poliolefinas.

Los recipientes plásticos de moldeo por soplado por extrusión se utilizan favorablemente en la actualidad para almacenar en los mismos diversos tipos de combustible, tal como gasolina. Un ejemplo es un tanque de combustible para automóviles. Como material plástico para dichos recipientes, se espera que el polietileno (especialmente el polietileno de muy alta densidad) resulte económico y que presente buena moldeabilidad y manipulabilidad y una buena resistencia mecánica. Sin embargo, es sabido que los tanques de combustible de polietileno presentan una desventaja en que el vapor o el líquido de la gasolina almacenada en los mismos se pierde fácilmente por evaporación en el aire a través de la pared de polietileno de los recipientes.

Para superar esta desventaja, se da a conocer un procedimiento para la aplicación de un flujo de gas halógeno (flúor, cloro, bromo), trióxido de azufre (SO₃) o similar en el interior de recipientes de polietileno para de esta manera halogenar o sulfonar la superficie interna de los recipientes. Asimismo, se da a conocer un procedimiento para la formación de una estructura multicapa de resina de poliamida y resina de polietileno (patente japonesa abierta al público nº 134947/1994, patente US nº 5.441.781). Además de estos procedimientos, se conoce un procedimiento para la formación de una estructura multicapa de resina EVOH y resina de polietileno (US nº 5.849.376, EP 759.359). Para mejorar sus propiedades de barrera a la gasolina, se conoce un tanque multicapa de combustible en el que la capa de barrera se desplaza hacia la capa interna (patente japonesa abierta al público nº 29904/1997, EP 742.096).

Sin embargo, los recipientes de combustible producidos de acuerdo con los procedimientos indicados anteriormente todavía no resultan satisfactorios en todo momento para evitar la permeación de gasolina a través de los mismos. La tendencia actual en la técnica se dirige al ahorro de gasolina y a la protección ambiental global, para lo cual, por

ES 2 270 963 T3

lo tanto, resulta deseable un procedimiento para reducir adicionalmente la permeación de la gasolina a través de los tanques de combustible.

5 Tal como se ha expuesto anteriormente, se desea desarrollar un procedimiento para la producción de artículos conformados con excelentes propiedades de barrera, que resulte aplicable incluso para formas complejas de un sustrato poliolefina sin requerir ningún tratamiento complicado de imprimación. De estos artículos conformados con excelentes propiedades de barrera, se desean más los que presentan una estructura multicapa de poliolefina y un material de barrera y que resultan efectivos para evitar la permeación de la gasolina a través de la misma.

10 Sumario de la invención

La presente invención proporciona recipientes multicapa de combustible con excelentes propiedades de barrera y resulta aplicable incluso a formas complejas de un sustrato poliolefina sin requerir ningún tratamiento complicado de imprimación.

15 De acuerdo con la presente invención se proporciona un recipiente multicapa de combustible que comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), del que la parte que presenta propiedades de barrera pobres es revestida con un material de barrera (B) mediante la aplicación sobre dicha parte de unos polvos del material de barrera (B), tras su fundido, de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama.

20 La parte con propiedades de barrera pobres puede ser, por ejemplo, por lo menos una parte seleccionada de entre el grupo constituido por la cara cortante de la parte de estrangulamiento de un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión, la cara cortante de la parte de sellado por calor de un recipiente termoformado por coextrusión, la cara cortante de una abertura formada a través del cuerpo del recipiente, las áreas de esquina o convexas del recipiente, y un componente para el recipiente.

Por conveniencia, los recipientes multicapa de combustible de la presente invención en adelante con frecuencia se denominan "artículos conformados".

30 En una forma de realización preferida de la invención, la poliolefina (A) es un polietileno de alta densidad.

En otra forma de realización preferida de la invención, el material de barrera (B) es por lo menos uno seleccionado de entre un grupo constituido por copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliamidas, policetonas y poliésteres alifáticos.

40 Todavía en otra forma de realización preferida de la invención, el material de barrera (B) es una resina termoplástica a través de la cual permea una cantidad de gasolina de como máximo $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ (medida a 40°C y 65% de HR) y/o la tasa de transmisión de oxígeno es como máximo de $100 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ (medida a 20°C y 65% de HR).

45 Todavía en otra forma de realización preferida de la invención, el material de barrera (B) es una composición de resina que comprende entre 50% y 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre 5% y 50% de una poliolefina modificada con ácido borónico. Todavía en otra forma de realización preferida de la invención, el material de barrera (B) es una composición de resina que comprende entre 50% y 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre 5% y 50% en peso de partículas multicapa de polímero.

50 En una forma de realización preferida de la invención, el artículo conformado se produce mediante moldeo por inyección. En otras palabras, la forma de realización preferida del artículo conformado es un producto de moldeo por inyección.

Preferentemente, el recipiente multicapa de combustible indicado anteriormente es un recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente de combustible termoformado por coextrusión.

55 Todavía en otra forma de realización preferida del artículo conformado, la resina de barrera (D) es por lo menos una seleccionada de entre un grupo constituido por copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliamidas y policetonas alifáticas. Todavía en otra forma de realización preferida del artículo conformado, la resina de barrera (D) es una resina termoplástica a través de la cual la cantidad de gasolina que permea es como máximo de $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ (medida a 40°C y 65% de HR) y/o la tasa de transmisión de oxígeno es como máximo de $100 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ (medida a 20°C y 65% de HR).

60 Una forma de realización del recipiente multicapa para combustible de la invención comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), de las que la cara cortante de la parte de estrangulamiento es revestida con unos polvos fundidos de un material de barrera (B). Más preferentemente, el recipiente multicapa de combustible es un recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente de combustible termoformado por coextrusión.

ES 2 270 963 T3

Todavía otra forma de realización preferida del recipiente multicapa de combustible de la invención comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), y que se construye con una abertura a través de su cuerpo, y en el que la carta cortante de la capa existente en el exterior de la capa intermedia se recubre con unos polvos fundidos de un material de barrera (B). Más preferentemente, el recipiente multicapa de combustible es un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente de combustible termoformado por coextrusión.

Todavía otra forma de realización preferida del recipiente multicapa de combustible de la invención comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), y que se construye con una abertura a través de su cuerpo con un componente unido a la abertura y en el que el componente es revestido con unos polvos fundidos de un material de barrera (B).

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 es una vista que muestra la transmisión de combustible a través de la parte de estrangulamiento de un recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión (en la que el número de referencia 11 indica una poliolefina (A); y el número de referencia 12 indica una resina de barrera (D)).

La fig. 2 es una vista que muestra la transmisión de combustible a través de la abertura del cuerpo de un recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión provisto de un componente en la abertura (en la que el número de referencia 21 indica una poliolefina (A); el número de referencia 22 indica una resina de barrera (D); el número de referencia 23 indica un conector conectado al recipiente de combustible; y el número de referencia 24 indica un tubo de combustible).

La fig. 3 es una vista que muestra un artículo cilíndrico moldeado por inyección de una sola capa (artículo similar a un conector).

La fig. 4 es una vista que muestra una forma de realización de utilización de un artículo similar a un conector (en el que el número de referencia 41 indica un artículo similar a un conector; el número de referencia 42 indica el cuerpo de un recipiente, y el número de referencia 43 indica un tubo).

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

Preferentemente, la poliolefina (A) para la utilización en la invención es cualquiera de entre los homopolímeros o copolímeros de olefina, tales como el polietileno lineal de baja densidad, el polietileno de baja densidad, el polietileno de densidad intermedia, el polietileno de alta densidad, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, los copolímeros de etileno-propileno, polipropileno, los copolímeros de propilén- α -olefina (presentando la α -olefina entre 4 y 20 átomos de carbono), polibuteno, polipenteno, etc.; las poliolefinas modificadas con ácido carboxílico, las poliolefinas modificadas con ácido borónico, etc. En el caso de un componente para recipientes de combustible o de un recipiente multicapa de combustible (preferentemente un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente de combustible termoformado por coextrusión), resulta especialmente preferido el polietileno de alta densidad para la poliolefina (A) en vista de su rigidez, resistencia al impacto, moldeabilidad, resistencia al estirado y resistencia a la gasolina.

Preferentemente, el límite inferior de la tasa de flujo de fundido (MFR, medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la poliolefina (A) para la utilización en la invención es de por lo menos 0,01 g/10 minutos, más preferentemente de por lo menos 0,05 g/10 minutos, todavía más preferentemente de por lo menos 0,1 g/10 minutos. El límite superior de MFR del mismo es preferentemente de como máximo 50 g/10 minutos, más preferentemente de como máximo 30 g/10 minutos, todavía más preferentemente como máximo de 10 g/10 minutos.

El sustrato de una poliolefina (A) en la invención puede ser una sola capa o también puede ser una multicapa que comprenda una pluralidad de diferentes resinas. Para mejorar la adhesividad entre el material de barrera (B) y el sustrato de una poliolefina (A), resulta deseable que el sustrato de una poliolefina (A) sea una estructura multicapa que comprenda una poliolefina sustancialmente no modificada y una poliolefina modificada con ácido carboxílico o con ácido borónico. Se aplica un material de barrera (B), tras fundirlo, sobre la capa de poliolefina modificada con ácido carboxílico o con ácido borónico de la estructura multicapa, garantizando de esta manera una buena adhesividad entre las dos capas. Una forma de realización especialmente preferida de la estructura multicapa comprende una capa de polietileno de alta densidad y una capa de una poliolefina modificada con ácido carboxílico o con ácido borónico.

La poliolefina modificada con ácido carboxílico para la utilización en la invención es un copolímero que comprende una olefina, especialmente una α -olefina y por lo menos un comonomero seleccionado de entre el grupo constituido por ácidos carboxílicos insaturados, carboxilatos insaturados y anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, e incluye poliolefinas con un grupo carboxilo en la molécula y aquellos en los que la totalidad o una parte del grupo carboxilo forma una sal metálica. La poliolefina base de la poliolefina modificada con ácido carboxílico puede ser de cualquier tipo de poliolefina, y son ejemplos preferidos el polietileno (por ejemplo polietileno de alta densidad (HPDE), polietileno de baja densidad (LPDE), polietileno lineal de baja densidad (LLPDE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), etc.), polipropileno, copolímeros de propileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etc.

ES 2 270 963 T3

Entre los ácidos carboxílicos insaturados se incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, ácido itacónico, etc.; y resultan especialmente preferidos el ácido acrílico o el ácido metacrílico. El contenido de ácido carboxílico insaturado de la poliolefina modificada se encuentra comprendido preferentemente entre 0,5% y 20% molar, más preferentemente entre 2% y 15% molar, todavía más preferentemente entre 3% y 12% molar.

Son ejemplos preferidos de los carboxilatos insaturados, 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, maleato de dietilo, etc. Resulta especialmente preferido el metacrilato de metilo. El contenido de carboxilato insaturado de la poliolefina modificada se encuentra comprendido preferentemente entre 0,5% y 30% molar, más preferentemente entre 1% y 25% molar, todavía más preferentemente entre 2% y 20% molar.

Son ejemplos de anhídridos de ácido carboxílico insaturado el anhídrido itacónico, el anhídrido maleico, etc. Resulta especialmente preferido el anhídrido maleico. El contenido de anhídrido de ácido carboxílico insaturado de la poliolefina modificada se encuentra comprendido preferentemente entre 0,0001% y 5% molar, más preferentemente entre 0,0005% y 3% molar, todavía más preferentemente entre 0,001% y el 1% molar. Son ejemplos de otros monómeros que pueden encontrarse en los copolímeros los vinil ésteres, tales como el propionato de vinilo y el monóxido de carbono, etc.

El ion metálico de la sal metálica de la poliolefina modificada con ácido carboxílico incluye, por ejemplo, metales alcalinos, tales como litio, sodio, potasio, etc.; metales alcalino-térreos, tales como magnesio, calcio, etc.; metales de transición, tales como cinc, etc. El grado de neutralización de la sal metálica de la poliolefina modificada con ácido carboxílico puede alcanzar hasta el 100%, pero preferentemente es de como máximo el 90%, más preferentemente de como máximo el 70%. El límite inferior del grado de neutralización generalmente es de por lo menos el 5%, pero preferentemente es de por lo menos el 10%, más preferentemente de por lo menos el 30%.

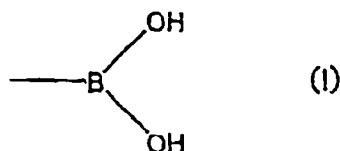
De las poliolefinas modificadas con ácido carboxílico indicadas anteriormente, resultan preferidas los copolímeros de etileno-ácido metacrílico (EMAA), los copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), los copolímeros de etileno-metacrilato de metilo (EMMA), los polietilenos modificados con anhídrido maleico, los polipropilenos modificados con anhídrido maleico, y sus sales metálicas, en vista de su adhesividad con el material de barrera (B). Resultan especialmente preferidos los copolímeros de etileno-ácido metacrílico (EMAA) y sus sales metálicas.

Preferentemente, el límite inferior de la tasa de flujo de fundido (MFR, a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico para la utilización en la invención es de 0,01 g/10 minutos, más preferentemente de por lo menos 0,05 g/10 minutos, todavía más preferentemente de por lo menos 0,1 g/10 minutos. El límite superior de la MFR de la misma es preferentemente de como máximo 50 g/10 minutos, más preferentemente de como máximo 30 g/10 minutos, todavía más preferentemente de como máximo 10 g/10 minutos. Estas poliolefinas modificadas con ácido carboxílico pueden utilizarse separadamente o combinadas en una mezcla de dos o más de las mismas.

La poliolefina modificada con ácido borónico para la utilización en la invención es una poliolefina que presenta por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos de ácido borónico, grupos de ácido borínico, y grupos que contienen boro capaces de convertirse en grupos de ácido borónico o grupos de ácido borínico en presencia de agua.

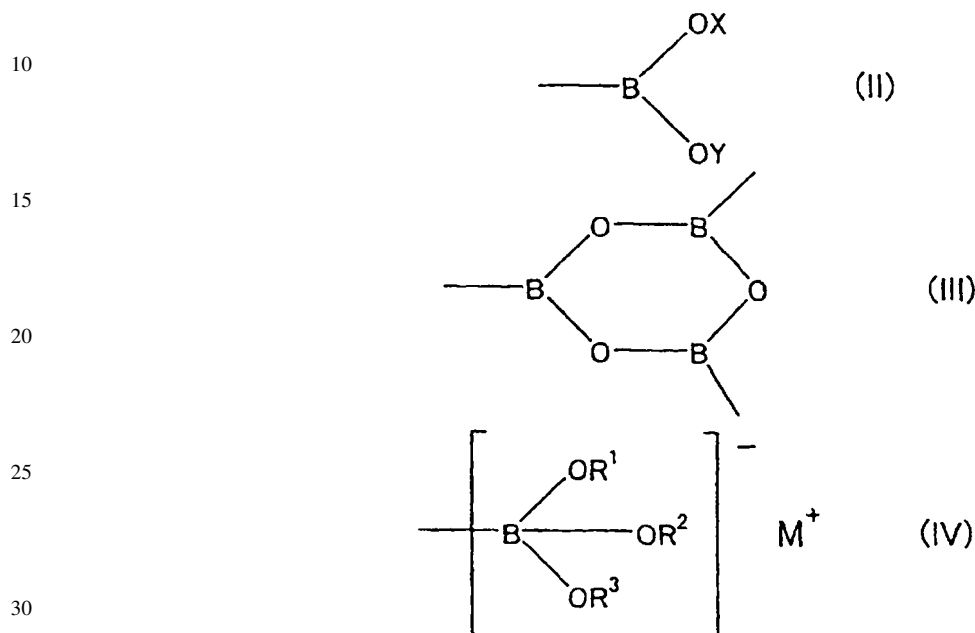
En la poliolefina que presenta por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre grupos de ácido borónico, grupos de ácido borínico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en grupos de ácido borónico o en grupos de ácido borínico en presencia de agua, que son para la utilización en la invención, por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos de ácido borónico, grupos de ácido borínico, o grupos que contienen boro capaces de convertirse en grupos de ácido borónico o grupos de ácido borínico en presencia de agua, se une a la cadena principal, a la cadena lateral o a un extremo a través de un enlace boro-carbono entre ellos. De estas poliolefinas, resultan preferidas las que presentan el grupo funcional unido a la cadena lateral o un extremo. El término "extremo" pretende incluir un extremo y ambos extremos del polímero. En vista de su adhesividad al material de barrera (B), resultan especialmente preferidas las poliolefinas con el grupo funcional unido a la cadena lateral.

El carbono del enlace boro-carbono se deriva del polímero base de la poliolefina que se indica después, o del compuesto de boro que debe reaccionarse con el polímero base. Una forma de realización preferida del enlace boro-carbono es la unión de boro al grupo alquileo en la cadena principal, al extremo o a la cadena lateral del polímero. Resultan preferidas para la utilización en la invención, las poliolefinas que contienen un grupo de ácido borónico, y éstas se describen posteriormente. El grupo de ácido borónico al que se hace referencia en la presente memoria se representa mediante la fórmula (I) siguiente:



ES 2 270 963 T3

El grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua (en adelante se hace referencia a éste como "grupo que contiene boro") puede ser cualquiera y todos los grupos que contienen boro capaces de hidrolizarse en presencia de agua, proporcionando un grupo de ácido borónico de fórmula (I). Son ejemplos representativos del grupo, los grupos éster de boro de la fórmula general (II) siguiente, los grupos de anhídrido de ácido borónico de la fórmula general (III) siguiente, y los grupos de sal de ácido borónico de la fórmula general (IV) siguiente:



en las que X e Y representan, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático (por ejemplo un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono), un grupo hidrocarburo alicíclico (por ejemplo un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalqueno), o un grupo hidrocarburo aromático (por ejemplo un grupo fenilo, un grupo bifenilo); X e Y pueden ser iguales o diferentes, y X e Y pueden encontrarse unidos entre sí, pero X e Y no deben ser átomos de hidrógeno simultáneamente; R¹, R² y R³ representan, cada uno, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, o un grupo hidrocarburo aromático, tal como X e Y, y R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes; M representa un metal alcalino o un metal alcalino-térreo; y los grupos X, Y, R¹, R² y R³ pueden presentar cualquier otro grupo, tal como un grupo carboxilo, un átomo de halógeno, etc.

Son ejemplos específicos de los grupos de fórmulas (II) a (IV) los grupos de éster de ácido borónico, tales como un grupo boronato de dimetilo, un grupo boronato de dietilo, un grupo boronato de dipropilo, un grupo boronato de diisopropilo, un grupo boronato de dibutilo, un grupo boronato de dihexilo, un grupo boronato de dicitclohexilo, un grupo boronato de etilenglicol, un grupo boronato de propilenglicol (grupo boronato de 1,2-propanodiol, grupo boronato de 1,3-propanodiol), un grupo boronato de trimetilenglicol, un grupo boronato de neopentilglicol, un grupo boronato de catecol, un grupo boronato de glicerina, un grupo boronato de trimetiloletano, etc.; grupos anhídrido de ácido borónico; grupos de sal de metal alcalino de ácido borónico, grupos de sal de metal alcalino-térreo de ácido borónico, etc. El grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo de ácido borónico o en un grupo de ácido borónico en presencia de agua pretende indicar un grupo capaz de convertirse en un grupo de ácido borónico o en un grupo de ácido borónico cuando la poliolefina que lo contiene se hidroliza en agua o en un líquido mixto que comprende agua y un solvente orgánico (tolueno, xileno, acetona, etc.) a una temperatura de reacción comprendida entre 25°C y 150°C y durante un tiempo de reacción comprendido entre 10 minutos y 2 horas.

El contenido de grupos funcionales del polímero no se define específicamente, pero se encuentra comprendido preferentemente entre 0,0001 y 1 meq/g (miliequivalentes/g), más preferentemente entre 0,001 y 0,1 meq/g.

El polímero base de la poliolefina que presenta el grupo que contiene boro es un polímero de monómeros olefínicos de típicamente α -olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 3-metilpenteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

El polímero base es un polímero de uno, dos, tres o más de dichos monómeros. Para el polímero base, resultan especialmente preferidos los polímeros etilénicos (polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad intermedia, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato, sales metálicas de copolímeros de etileno-ácido acrílico (ionómeros de Na, K, Zn), copolímeros de etileno-propileno).

Se describe un procedimiento típico para la producción de los polímeros olefínicos para la utilización en la invención, los cuales presentan un grupo ácido borónico o un grupo que contiene boro. Los polímeros olefínicos con un

ES 2 270 963 T3

grupo ácido borónico o con un grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua pueden obtenerse mediante reacción de un polímero olefínico que contiene un doble enlace carbono-carbono con un complejo borano y un borato de dialquilo en una atmósfera de nitrógeno, proporcionando un polímero olefínico que contiene un grupo boronato de dialquilo, seguido de la reacción adicional del polímero resultante con agua o con un alcohol. En el caso en el que se procese de acuerdo con el procedimiento un polímero olefínico con un doble enlace en el extremo, el polímero olefínico resultante presentará un grupo ácido borónico o un grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo ácido borónico en la presencia de agua, en el extremo. Por otra parte, en el caso en el que se procese de acuerdo con el procedimiento un polímero olefínico con un doble enlace en la cadena lateral o en la cadena principal, el polímero olefínico resultante presentará un grupo ácido borónico o un grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo ácido borónico en la presencia de agua, en la cadena lateral.

Son procedimientos típicos para la producción del polímero olefínico de partida que contiene un doble enlace: (1) un procedimiento para la utilización del doble enlace presente en cantidad reducida en el extremo de un polímero olefínico ordinario; (2) un procedimiento para la pirólisis de un polímero olefínico ordinario en ausencia de oxígeno, proporcionando un polímero olefínico con un enlace doble en el extremo; y (3) un procedimiento de copolimerización monómero olefínico de la técnica y un polímero diénico, proporcionando un copolímero del monómero olefínico y el monómero diénico. Para (1), resulta utilizable cualquier procedimiento conocido de producción de polímeros olefínicos ordinarios, en los que, sin embargo, se utiliza preferentemente un catalizador de polimerización metaloceno, y no se utiliza el hidrógeno como agente de transferencia de cadena (por ejemplo la patente DE n° 4.030.399). En (2), se piroliza un polímero olefínico en ausencia de oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno o en alto vacío a una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C de manera ordinaria (por ejemplo las patentes US n° 2.835.659, n° 3.087.922). Para (3), resulta utilizable un procedimiento para la producción de copolímeros de olefina-dieno en presencia de un catalizador Ziegler conocido (por ejemplo la patente japonesa abierta al público n° 44281/1975, patente DE n° 3.021.273).

Partiendo de los polímeros olefínicos que contienen el enlace doble producidos en los procedimientos anteriormente indicados (1) y (2), se obtienen poliolefinas con por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre grupos ácido borónico, grupos ácido borínico, y grupos que contienen boro capaces de convertirse en grupos ácido borónico o en grupos ácido borínico en presencia de agua, en el extremo. Partiendo de los polímeros olefínicos que contienen el enlace doble producidos en el procedimiento (3), se obtienen poliolefinas con el grupo funcional en la cadena lateral.

Son ejemplos preferidos del complejo borano el complejo borano-tetrahidrofurano, el complejo borano-dimetilsulfuro, el complejo borano-piridina, el complejo borano-trimetilamina, borano-trietilamina, etc. De estos, resultan más preferidos el complejo borano-trietilamina y el complejo borano-trietilamina. La cantidad del complejo borano a aplicar al polímero olefínico se encuentra comprendida preferentemente entre 1/3 equivalentes y 10 equivalentes respecto al doble enlace del polímero. Son ejemplos preferidos de los boratos de dialquilo los ésteres de alquilo inferior de ácido bórico, tales como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo y borato de tributilo. La cantidad de borato de dialquilo que debe aplicarse al polímero olefínico se encuentra comprendida preferentemente entre 1 y 100 equivalentes respecto al doble enlace del polímero. El solvente no se utiliza necesariamente para la reacción aunque, cuando se utiliza, preferentemente es un solvente hidrocarburo saturado, tal como hexano, heptano, octano, decano, dodecano, ciclohexano, etilciclohexano, decalina, etc.

Para la reacción de introducción de un grupo boronato de dialquilo en polímeros olefínicos, la temperatura se encuentra comprendida preferentemente entre 25°C y 300°C, más preferentemente entre 100°C y 250°C, y el tiempo se encuentra comprendido preferentemente entre 1 minuto y 10 horas, más preferentemente entre 5 minutos y 5 horas.

Para la reacción del polímero olefínico que contiene el grupo boronato de dialquilo con agua o con un alcohol, generalmente se utiliza un solvente orgánico, tal como tolueno, xileno, acetona, acetato de etilo, etc. En este solvente de reacción, el polímero olefínico se hace reaccionar con una cantidad grande en exceso, de entre 1 y 100 equivalentes o más del grupo boronato en el polímero, con agua o con un alcohol, tal como metanol, etanol, butanol o similar, o con un polialcohol, tal como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol, dipentaeritritol o similar, a una temperatura comprendida entre 25°C y 150°C durante 1 minuto a 1 día aproximadamente. De los grupos funcionales indicados anteriormente, el grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo ácido borónico pretende indicar un grupo capaz de convertirse en un grupo ácido borónico cuando el polímero que lo contiene se hidroliza en agua o en un solvente mixto de agua y un solvente orgánico (tolueno, xileno, acetona, etc.) durante un periodo de tiempo de reacción comprendido entre 10 minutos y 2 horas a una temperatura de reacción comprendida entre 25°C y 150°C.

El material de barrera (B) para la utilización en la invención preferentemente es una resina termoplástica a través de la cual la cantidad de permeación de gasolina es como máximo de 100 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ (medida a 40°C y 65% de HR) y/o la tasa de transmisión de oxígeno es como máximo de 100 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ (medida a 20°C y 65% de HR). Más preferentemente, el límite superior de la cantidad de permeación de gasolina a través de la resina es como máximo de 10 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, incluso más preferentemente de 1 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ todavía más preferentemente de como máximo 0,5 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, con la mayor preferencia de 0,1 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$. La gasolina a utilizar para determinar la cantidad de permeación de gasolina a través de la resina es una gasolina modelo de mezcla tolueno/isooctano (= 1/1 en volumen) a la que se denomina combustible de ref. C. Más preferentemente, el límite superior de la tasa de transmisión de oxígeno a través de la resina es como máximo de 50 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$, todavía más preferentemente de como máximo 10 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{atm}$, todavía más preferentemente de como máximo 5 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$.

ES 2 270 963 T3

En la presente invención, la etapa de aplicar los polvos a un material de barrera (B), tras fundirlo, sobre el sustrato de una poliolefina (A) se lleva a cabo de acuerdo con un procedimiento de revestimiento de pulverización a llama. Por consiguiente, el material de barrera (B) preferentemente es una resina termoplástica. Para mejorar adicionalmente las propiedades de barrera de la gasolina del artículo conformado de la invención, resulta deseable que la resina termoplástica para el material de barrera (B) presente un parámetro de solubilidad (obtenido de acuerdo con la fórmula de Feodors) superior a 11.

También preferentemente, el material de barrera (B) para la utilización en la presente invención es por lo menos uno seleccionado de entre un grupo constituido por copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas, policetonas y poliésteres alifáticos. En vista de sus propiedades de barrera al oxígeno, el material de barrera (B) es más preferentemente una poliamida o EVOH, más preferentemente EVOH. Sin embargo, en vista de sus propiedades de barrera a la gasolina, resultan preferidas las poliamidas, los poliésteres y EVOH, y resulta más preferido el EVOH.

Preferentemente, EVOH para el material de barrera (B) en la invención es una resina que debe obtenerse mediante la saponificación de un copolímero de etileno-vinil éster, y su contenido de etileno puede encontrarse comprendido entre el 5% y el 60% molar. El límite inferior del contenido de etileno de la resina es preferentemente de por lo menos el 15% molar, más preferentemente de por lo menos el 25% molar, todavía más preferentemente de por lo menos el 30% molar, todavía más preferentemente de por lo menos el 35% molar, todavía más preferentemente de por lo menos el 40% molar. El límite superior del contenido de etileno de la resina preferentemente es de como máximo el 55% molar, más preferentemente de como máximo el 50% molar. La moldeabilidad de fundido de EVOH con un contenido de etileno inferior al 5% molar es pobre, y el revestimiento uniforme del fundido de EVOH sobre el sustrato de una poliolefina (A) resulta difícil. Por otra parte, las propiedades de barrera a la gasolina y las propiedades de barrera al oxígeno de EVOH con un contenido de etileno superior al 60% molar son pobres.

El grado de saponificación del grupo vinil éster de EVOH para la utilización en la presente invención es de por lo menos el 85%. Preferentemente es de por lo menos el 90%, más preferentemente de por lo menos el 95%, todavía más preferentemente de por lo menos 98%, todavía más preferentemente de por lo menos el 99%. Las propiedades de barrera a la gasolina y las propiedades de barrera al oxígeno e incluso la estabilidad térmica de EVOH con un grado de saponificación inferior al 85% son pobres.

Un ejemplo típico del vinil éster a utilizar para producir EVOH es el acetato de vinilo. Sin embargo, también pueden utilizarse otros ésteres de vinilo de ácidos grasos (propionato de vinilo, pivalato de vinilo, etc.) para producirlo. El EVOH puede contener entre el 0,0002% y el 0,2% molar de un comonomero, compuesto vinil silano. El compuesto vinil silano incluye, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltri(β -metoxi-etoxi)silano, β -metacriloxipropilmetoxisilano. De estos, resultan preferidos el viniltrimetoxisilano y el viniltrietoxisilano. Sin interferir con el objetivo de la invención, EVOH puede copolimerizarse con cualquier otro comonomero, por ejemplo propileno, butileno o ácidos carboxílicos insaturados y sus ésteres, tales como ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, etc., vinilpirrolidonas, tales como N-vinilpirrolidona, etc.

También sin interferir con el objetivo de la invención, puede añadirse un compuesto de boro a EVOH. Entre los compuestos de boro se incluye los ácidos bóricos, boratos, sales de ácidos bóricos, hidruros de boro, etc. En concreto, entre los ácidos bóricos se incluyen el ácido ortobórico, el ácido metabórico, el ácido tetrabórico, etc.; entre los boratos se incluye el borato de trimetilo, el borato de trietilo, etc.; y entre las sales de ácidos bóricos se incluye las sales de metal alcalino y las sales de metal alcalino-térreo de los ácidos bóricos anteriormente indicados, así como el bórax, etc. De estos compuestos, resulta preferido el ácido ortobórico. En el caso en el que se añada uno de estos compuestos de boro al EVOH, el contenido de compuesto de boro del EVOH se encuentra comprendido preferentemente entre 20 y 2.000 ppm, más preferentemente entre 50 y 1.000 ppm, en términos del elemento boro.

Debido a que resulta efectivo para mejorar la adhesividad entre las capas de EVOH y del sustrato de una poliolefina (A), se añade preferentemente una sal de metal alcalino a EVOH en una cantidad de entre 5 y 5.000 ppm en términos del elemento metal alcalino.

Más preferentemente, el contenido de sal de metal alcalino de EVOH se encuentra comprendido entre 20 y 1.000 ppm, todavía más preferentemente entre 30 y 500 ppm, en términos del elemento metal alcalino. Entre los metales alcalinos se incluyen litio, sodio, potasio, etc. Entre las sales de metal alcalino se incluye las sales monometálicas de ácidos carboxílicos alifáticos, los ácidos carboxílicos aromáticos y ácidos fosfóricos, así como los complejos de monometal, etc. Por ejemplo, se incluyen acetato sódico, acetato potásico, fosfato sódico, fosfato de litio, estearato sódico, estearato potásico, etilendiaminotetraacetato sódico, etc. De estos, resulta preferido el acetato sódico y el acetato potásico.

También preferentemente, EVOH para la utilización en la invención contiene un compuesto de fosfato en una cantidad de entre 20 y 500 ppm, más preferentemente de entre 30 y 300 ppm, todavía más preferentemente de entre 50 y 200 ppm, en términos del radical fosfato. En el caso en el que el contenido de compuesto de fosfato de EVOH sea inferior a 20 ppm o superior a 500 ppm, la estabilidad térmica del EVOH puede ser reducida. En este caso, existe la posibilidad de que un fundido de EVOH pulverulento aplicado sobre el sustrato de una poliolefina (A) gelifique con frecuencia y que el grosor de la capa de revestimiento de EVOH no sea uniforme.

ES 2 270 963 T3

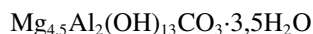
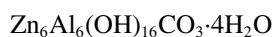
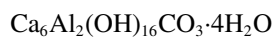
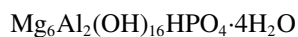
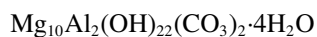
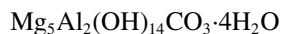
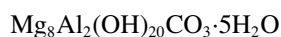
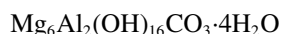
El tipo de compuesto de fosfato que se debe añadir a EVOH no se define específicamente. Incluye diversos ácidos, tales como el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, etc., y sus sales. En EVOH puede encontrarse cualquier fosfato de cualquier tipo de fosfato primario, fosfato secundario y fosfato terciario, y su catión no se define específicamente. Resultan preferidas las sales de metal alcalino y las sales de metal alcalino-térreo. Por encima de todos resultan especialmente preferidos para el compuesto de fosfato el dihidrogenofosfato sódico, el dihidrogenofosfato potásico, el hidrogenofosfato disódico y el hidrogenofosfato dipotásico.

En la invención, los polvos de material de barrera (B) se aplican sobre el sustrato de una poliolefina (A) de acuerdo a un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. En vista de sus propiedades de barrera a la gasolina y de barrera al oxígeno, el material de barrera (B) más preferentemente es EVOH. Por lo tanto, resulta preferido que la fluidez del fundido de EVOH sea elevada. Preferentemente, la tasa de flujo del fundido (MFR, a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de EVOH para el material de barrera (B) en la invención se encuentra comprendida entre 0,1 y 50 g/10 minutos, más preferentemente entre 1 y 40 g/10 minutos, todavía más preferentemente entre 5 y 30 g/10 minutos.

Para el EVOH con un punto de fusión de aproximadamente 190°C o superior a 190°C, su MFR se mide bajo una carga de 2.160 g a diferentes temperaturas no inferiores a su punto de fusión. Los datos se dibujan en un gráfico semilogarítmico en el que el eje horizontal indica el recíproco de la temperatura absoluta y el eje vertical indica el logaritmo de la tasa de flujo del fundido observada, y los valores correspondientes a 190°C se extrapolan a partir de la curva de los datos dibujados de esta manera. Puede utilizarse un tipo de resina EVOH o dos o más tipos diferentes del mismo, sea separadamente o en combinación.

Sin interferir con el objetivo de la invención, puede añadirse a EVOH cualquiera de los estabilizantes térmicos, absorbentes de UV, antioxidantes, colorantes, otras resinas (poliamidas, poliolefinas, etc.) y también plastificadores, tales como glicerina, monoestearato de glicerina o similar. La adición a EVOH de sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos superiores y compuestos de hidrotalcita resulta efectiva para evitar que EVOH se degrade térmicamente.

Son ejemplos de compuestos de hidrotalcita utilizables en la presente invención las sales dobles de $M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$ (en la que M representa Mg, Ca o Zn; A representa CO_3 o HPO_4 ; y x, y, z y a son, cada uno, un número entero positivo). Los ejemplos preferidos de los compuestos se indican a continuación.



También puede utilizarse en la presente invención una solución de hidrotalcita sólida, $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,167} \cdot 0,45H_2O$ descrita en la patente japonesa abierta al público n° 308439/1989 (patente US n° 4.954.557).

Las sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos superiores para la utilización en la presente invención son las de ácidos grasos superiores que presentan 8 a 22 átomos de carbono. Para aquéllas, entre los ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono se incluyen el ácido láurico, el ácido esteárico, el ácido mirístico, etc. Entre los metales se incluyen sodio, potasio, magnesio, calcio, cinc, bario, aluminio, etc. De entre ellas, resultan preferidas los metales alcalino-térreos, tales como magnesio, calcio, bario, etc.

El contenido de dicha sal metálica de un ácido carboxílico alifático superior o un compuesto de hidrotalcita a añadir a EVOH se encuentra comprendido preferentemente entre 0,01 y 3 partes en peso, más preferentemente entre 0,05 y 2,5 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de EVOH.

Las poliamidas que pueden utilizarse en la presente invención para el material de barrera (B) son polímeros que contienen un enlace amido, incluyendo, por ejemplo, homopolímeros, tales como policapramida (nilón-6), poliundecanamida (nilón-11), polilaurilactamo (nilón-12), polihexametilén adipamida (nilón-6,6), polihexametilén sebacamida (nilón-6,12); copolímero de caprolactamo/laurilactamo (nilón-6,12), polímero de caprolactamo/ácido aminoundecanoico (nilón-6,11), polímero de caprolactamo/ácido ω -aminononanoico (nilón-6,9), copolímero de caprolactamo/adipato de hexametildiamonio (nilón-6/6,6), copolímero de caprolactamo/adipato de hexametildiamonio/sebacato de hexametildiamonio (nilón-6/6,6/6,12); nilones aromáticos, tales como copolímero de ácido adípico/metaxilendiamina (en adelante denominada MXD-6), copolímero de hexametildiamina/ácido m,p-ftálico, etc. Una o más de estas poliamidas puede utilizarse en la presente invención separadamente o en combinación.

ES 2 270 963 T3

De estas poliamidas, resultan preferidos el nilón-6 y el nilon-12, debido a que presentan buenas propiedades de barrera a la gasolina. En vista de sus propiedades de barrera al oxígeno, resulta preferido el copolímero de ácido adípico/metaxilenodiamina (MXD-6).

5 Son policetonas alifáticas que pueden utilizarse para el material de barrera (B) de la invención, los copolímeros de monóxido de carbono-etileno, que se obtienen mediante copolimerización de monóxido de carbono y etileno, o mediante copolimerización de esencialmente monóxido de carbono y etileno con otros compuestos insaturados excepto etileno. Entre los compuestos insaturados, exceptuando el etileno, se incluyen las α -olefinas con por lo menos 3 átomos de carbono, estirenos, dienos, vinil ésteres, carboxilatos insaturados alifáticos, etc. Los copolímeros pueden
10 ser copolímeros aleatorios o copolímeros alternados. Los copolímeros alternados con un grado más alto de cristalinidad resultan preferidos, en vista de sus propiedades de barrera.

Resultan más preferidos los copolímeros alternados que contienen un tercer componente además de monóxido de carbono y etileno, debido a que su punto de fusión es reducido y por lo tanto su estabilidad de fundido es buena.
15 Resultan preferidas las α -olefinas para el comonomero, incluyendo, por ejemplo, propileno, buteno-1, isobuteno, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, dodeceno-1, etc. Resultan más preferidas las α -olefinas con 3 a 8 átomos de carbono, y todavía más preferido es el propileno. La cantidad del comonomero α -olefina se encuentra comprendida preferentemente entre 0,5 y 7% en peso de la policetona, debido a que garantiza una buena cristalinidad del polímero. Otra ventaja de la policetona en la que el contenido de comonomero se encuentra dentro del intervalo
20 definido es que el poder de cubrición del fundido de los polvos es buena.

Para los otros comonomeros, los dienos presentan preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono, incluyendo butadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, etc. Entre los vinil ésteres se incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, etc. Entre los ácidos carboxílicos insaturados alifáticos y sus sales
25 y ésteres se incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, acrilatos, metacrilatos, monomaleatos, dimaleatos, monofumaratos, difumaratos, monoitaconatos, diitaconatos (estos ésteres pueden ser alquil ésteres, tales como metil ésteres, etil ésteres, etc.), sales de ácido acrílico, sales de ácido maleico, sales de ácido itacónico (estas sales pueden ser sales de metal monovalente o divalente). Puede utilizarse no sólo uno, sino también dos o más de estos comonomeros en la preparación de los copolímeros, sea separados o en combinación.
30

Las policetonas para la utilización en la presente memoria pueden producirse con cualquier procedimiento conocido, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos descritos en la patente US n° 2.495.286, y las patentes japonesas abiertas al público n° 128690/1978, n° 197427/1984, n° 91226/1986, n° 232434/1987, n° 53332/1987, n° 3025/1988, n° 105031/1988, n° 154737/1988, n° 149829/1989, n° 201333/1989, n° 67319/1990, etc., aunque no se limitan a las
35 mismas.

Preferentemente, la tasa de flujo del fundido (MFR, a 230°C bajo una carga de 2.160 g) de la policetona para la utilización en la invención se encuentra comprendida entre 0,01 y 50 g/10 minutos, más preferentemente entre 0,1 y 30 g/10 minutos. La policetona presenta una buena fluidez, con la condición de que su MFR se encuentre comprendida
40 dentro del intervalo definido, y el poder de cubrición del fundido de los polvos de la policetona sea bueno.

Los poliésteres que pueden utilizarse para el material de barrera (B) de la invención son preferentemente resinas poliéster termoplásticas. Las resinas poliéster termoplásticas son policondensados que comprenden, como ingredientes esenciales, ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus alquil ésteres y dioles. Para alcanzar el objetivo de la invención,
45 resultan especialmente preferidas las resinas poliéster que comprenden tereftalato de etileno como un ingrediente esencial. Preferentemente, el total (en términos de % molar) de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol que constituye la resina poliéster para la utilización en la invención es de por lo menos el 70% molar, más preferentemente de por lo menos el 90% molar de todas las unidades estructurales que lo constituyen. Resultan preferidos los poliésteres para el material de barrera (B) debido a que presentan buenas propiedades de barrera a
50 la gasolina. Incluso con gasolina que contiene alcohol, con metanol, etanol o similar, y con gasolina que contiene oxígeno, tal como MTBE (gasolina que contiene metil terc-butil éter) o similar, los poliésteres todavía presentan buenas propiedades de barrera a la gasolina.

Resulta especialmente preferido el EVOH para el material de barrera (B) para la utilización en la invención, debido
55 a que presenta buenas propiedades de barrera a la gasolina y buenas propiedades de barrera al oxígeno.

Para el material de barrera (B), resulta asimismo preferida una composición de resina que comprende entre el 50% y el 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre el 5% y el 50% en peso de una poliolefina modificada con ácido borónico. Se aplican, tras su fundido, unos polvos de la composición de resina para el material
60 de barrera (B), sobre un sustrato de una poliolefina (A) de acuerdo con un procedimiento de revestimiento de pulverización a llama. En el artículo conformado resultante revestido con el material de barrera (B), se mejora la resistencia al impacto de la película de revestimiento. El contenido de poliolefina modificada con ácido borónico de la composición de resina se encuentra comprendido entre el 5% en peso y el 50% en peso. Si es inferior al 5% en peso, la resistencia al impacto del material de barrera (B) de la composición de resina no resulta elevada. Por otra parte, si el contenido
65 de poliolefina modificada con ácido borónico de la composición de resina es superior al 50% en peso, las propiedades de barrera de la película de resina son pobres. En vista del equilibrio de las propiedades de barrera y la resistencia al impacto de la película de resina, resulta más deseable que la composición de resina comprenda entre el 60% y el 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre el 5% y el 40% en peso de una poliolefina modificada

ES 2 270 963 T3

con ácido borónico, todavía más preferentemente entre el 70% y el 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre el 5% y el 30% en peso de una poliolefina modificada con ácido borónico. En vista de la resistencia al impacto de la película de revestimiento del material de barrera (B), resulta deseable que la poliolefina modificada con ácido borónico a añadir al EVOH presente por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre grupos ácido borónico, grupos ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en grupos ácido borónico o ácidos borónicos en presencia de agua, en su extremo.

La composición de resina para el material de barrera (B) que comprende EVOH y una poliolefina modificada con ácido borónico puede ser una mezcla seca de unos polvos de EVOH y unos polvos de una poliolefina modificada con ácido borónico. Sin embargo, con el fin de garantizar una morfología estable de la composición de resina que comprende EVOH y una poliolefina modificada con ácido borónico, y para garantizar capas uniformes del material de barrera (B), resulta deseable que se amasen en el fundido los dos componentes.

También preferentemente, la composición de resina para el material de barrera (B) comprende entre 50% y 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre 5% y 50% en peso de partículas multicapa de polímero. Se aplican unos polvos de la composición de resina para el material de barrera (B), tras fundirlos, sobre un sustrato de una poliolefina (A) de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. En el artículo conformado resultante revestido con el material de barrera (B), se mejora la resistencia al impacto de la película de revestimiento. El contenido de las partículas multicapa de polímero en la composición de resina se encuentra comprendido entre 5% en peso y 50% en peso. Si es inferior al 5% en peso, la resistencia al impacto del material de barrera (B) de la composición de resina no puede mejorarse. Por otra parte, si el contenido de las partículas multicapa de polímero en la composición de resina es superior al 50% en peso, las propiedades de barrera de la película de resina son pobres. En vista del equilibrio de las propiedades de barrera y la resistencia al impacto de la película de resina, resulta más deseable que la composición de resina comprenda entre 60% y 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre 5% y 40% en peso de partículas multicapa de polímero, todavía más deseablemente entre 70% y 95% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y entre 5% y 30% en peso de partículas multicapa de polímero.

Las partículas multicapa de polímero para la utilización en la invención presentan por lo menos una capa dura y una capa de caucho. Cualquiera de las dos capas puede ser la capa más externa de cada partícula, pero resulta deseable que la capa dura sea la capa más externa y la capa de caucho se encuentre en el interior de las partículas. La capa de caucho a la que se hace referencia en la presente invención es una capa de polímero con un punto de transición vítrea (en adelante denominada T_g) no superior a 25°C; y la capa dura es una capa de polímero con una T_g no superior a 25°C. Para su estructura, las partículas multicapa de polímero pueden estar compuestas de dos o tres capas, o incluso de cuatro o más capas. Las partículas de dos capas presentan una estructura de capa de caucho (capa núcleo)/capa dura (capa más externa); las partículas de tres capas presentan una estructura de capa dura (capa núcleo)/capa de caucho (capa intermedia)/capa dura (capa más externa) o capa de caucho (capa núcleo)/capa dura (capa intermedia)/capa dura (capa más externa); y un ejemplo de la estructura de las partículas de cuatro capas es la capa de caucho (capa núcleo)/capa dura (capa intermedia)/capa de caucho (capa intermedia)/capa dura (capa más externa).

La composición de la capa de caucho en las partículas multicapa de polímero para la utilización en la invención no se encuentra específicamente definida. Por ejemplo, los polímeros preferidos para la capa son polímeros diénicos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno-isopreno, policloropreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilato-butadieno, etc.; derivados hidrogenados de dichos polímeros diénicos conjugados; cauchos olefínicos, tales como copolímeros de etileno-propileno, etc.; caucho acrílico, tal como poliacrilatos, etc.; así como poliorganosiloxanos, elastómeros termoplásticos, copolímeros de ionómero etilénico, etc. Uno o más de estos polímeros puede utilizarse para la capa de caucho. De entre los mismos, resultan preferidos los cauchos acrílicos, los polímeros diénicos conjugados o los derivados hidrogenados de polímeros diénicos conjugados.

Los cauchos acrílicos para la capa pueden formarse mediante la polimerización de acrilatos. Los acrilatos pueden ser acrilatos de alquilo, incluyendo, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, etc. De entre los mismos, resulta preferido el acrilato de butilo o el acrilato de etilo.

Los cauchos acrílicos o polímeros diénicos conjugados para la capa pueden producirse mediante polimerización de un sistema de monómeros que comprende esencialmente acrilatos de alquilo y/o compuestos diénicos conjugados. Si se desea, los cauchos acrílicos o polímeros diénicos conjugados pueden copolimerizarse con cualquier otro monómero polimerizable monofuncional además de los monómeros anteriormente indicados. Entre los comonómeros monofuncionales se incluyen metacrilatos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de naftilo, metacrilato de isobornilo, etc.; compuestos de vinilo aromático, tales como estireno, α -metilestireno, etc.; acrilonitrilo, etc. Preferentemente, el comonómero monofuncional supone como máximo el 20% en peso de todos los monómeros polimerizables que forman la capa de caucho.

Preferentemente, la capa de caucho que forma una parte de las partículas multicapa de polímero para la utilización en la invención presenta una estructura molecular de cadena entrecruzada para expresar elasticidad de caucho. También preferentemente, las cadenas moleculares que constituyen la capa de caucho se injertan con las de las ca-

ES 2 270 963 T3

pas contiguas a través de enlaces químicos entre cadenas. Para ello, con frecuencia resulta deseable que el sistema de monómeros que proporciona la capa de caucho mediante polimerización contenga una cantidad reducida de un monómero polimerizable polifuncional que sirva como agente de entrecruzamiento o como agente de injertación.

5 El monómero polimerizable polifuncional presenta por lo menos dos enlaces dobles carbono-carbono en la molécula, incluyendo, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinámico o similar, con alcoholes insaturados, tales como alcohol alílico, alcohol metacrílico o similar, o con glicoles, tales como etilenglicol, butanodiol o similar; ésteres de ácido dicarboxílico, tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido maleico o similar, con alcoholes insaturados, tales como los indicados anteriormente, etc. Entre los ejemplos específicos del monómero polimerizable polifuncional se encuentran acrilato de alilo, acrilato de metalilo, metacrilato de alilo, metacrilato de metalilo, cinamato de alilo, cinamato de metalilo, maleato de dialilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, divinilbenceno, di(meta)acrilato de etilenglicol, di(meta)acrilato de butanodiol, di(meta)acrilato de hexanodiol, etc. El término “di(meta)acrilato” pretende indicar “diacrilato” y “dimetacrilato”. Uno o más de estos monómeros puede utilizarse separadamente o en combinación. De estos, resulta 15 preferido el metacrilato de alilo.

Preferentemente, la cantidad del monómero polimerizable polifuncional es de como máximo 10% en peso de todos los monómeros polimerizables que forman la capa de caucho. Ello se debe a que, si el monómero polimerizable polifuncional se encuentra en exceso, perjudicará las propiedades del caucho de la capa, y por lo tanto reducirá la flexibilidad de la composición de resina termoplástica que contiene las partículas multicapa de polímero. En el caso en el que el sistema de monómeros que forma la capa de caucho comprende, como el ingrediente principal, un compuesto diénico conjugado, no requiere necesariamente un monómero polimerizable polifuncional debido a que el compuesto diénico conjugado presente en el mismo funciona como un punto de entrecruzamiento o de injertación por sí mismo. 20

Se utilizan monómeros polimerizables por radical libre para formar la capa dura de las partículas multicapa de polímero para la utilización en la invención. Por ejemplo, incluyen metacrilatos de alquilo, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, etc.; metacrilatos que contienen un esqueleto alicíclico, tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de adamantilo, etc.; metacrilatos que contienen un anillo aromático, tales como metacrilato de fenilo, etc.; compuestos de vinilo aromático, tales como estireno, α -metilestireno, etc.; acrilonitrilo, etc. Puede utilizarse uno o más de estos monómeros polimerizables por radical libre sea separadamente o combinados. Para el sistema de monómeros polimerizables por radical libre para la utilización en la invención, resulta preferido el metacrilato de metilo o el estireno solo, o una combinación que comprende, como el ingrediente principal, cualquiera de ellos junto con monómeros polimerizables por radical libre adicionales. 30

Preferentemente, las partículas multicapa de polímero para la utilización en la presente memoria presentan por lo menos un grupo funcional que es reactivo o presenta afinidad por grupos hidroxilo, debido a que su dispersibilidad en EVOH es buena. Con las partículas de polímero de este tipo, la resistencia al impacto de la película de revestimiento del material de barrera (B) es más elevada. Por consiguiente, en la polimerización para proporcionar las partículas multicapa de polímero para la utilización en la presente invención, resulta deseable utilizar, como parte del monómero, un compuesto polimerizable por radical libre con un grupo funcional que sea reactivo con grupos hidroxilo o que presente afinidad por grupos hidroxilos o que presente un grupo funcional protegido de este tipo. 35

Los compuestos copolimerizables que son reactivos con grupos hidroxilo o que presentan afinidad por grupos hidroxilo y que se utilizan preferentemente para formar el grupo funcional indicado anteriormente en las partículas multicapa de polímero son compuestos insaturados con un grupo capaz de reaccionar con grupos hidroxilo en el EVOH, formando enlaces químicos en el mismo bajo la condición de mezcla indicada posteriormente o aquellos con un grupo capaz de formar enlaces intermoleculares, tales como los puentes de hidrógeno, con grupos hidroxilo en el EVOH también bajo la condición de mezcla. El grupo funcional que es reactivo con los grupos hidroxilo o que presenta afinidad por los grupos hidroxilo incluye, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo isocianato (-NCO), un grupo ácido, tal como un grupo carboxilo, etc., un grupo anhídrido ácido, tal como el derivado del anhídrido maleico, y un grupo protegido que se desprotege bajo la condición de mezcla indicada posteriormente, proporcionando cualquiera de estos grupos funcionales. 40

55 Son ejemplos específicos de los compuestos insaturados los compuestos polimerizables que contienen grupos hidroxilo, tales como (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, (meta)acrilato de 3-hidroxipropilo, crotonato de 2-hidroxietilo, 3-hidroxil-1-propeno, 4-hidroxil-1-buteno, cis-4-hidroxil-2-buteno, trans-4-hidroxil-2-buteno, etc.; compuestos polimerizables que contienen grupos epoxi, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, 3,4-epoxibuteno, (meta)acrilato de 4,5-epoxipentilo, metacrilato de 10,11-epoxiundecilo, p-glicidilestireno, etc.; ácidos carboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido metilnomalónico, etc. El término “di(meta)acrilato” al que se hace referencia en la presente memoria pretende indicar “diacrilato” y “dimetacrilato” y la expresión “ácido (meta)acrílico” a la que también se hace referencia en la presente memoria pretende indicar “ácido acrílico” y “ácido metacrílico”. 60

De los grupos funcionales indicados anteriormente que son reactivos con grupos hidroxilo o que presentan afinidad por grupos hidroxilos, son preferidos los grupos ácidos, tales como los grupos carboxilo, etc., los grupos de anhídrido ácido, tales como los derivados del anhídrido maleico y los grupos epoxi. Resultan especialmente preferidos los grupos 65

ES 2 270 963 T3

ácidos, tales como los grupos carboxilo, etc., y los grupos epoxi. Entre los grupos ácidos, tales como los grupos carboxilo, etc., se incluyen, por ejemplo, aquellos del ácido metacrílico y del ácido acrílico; y entre los grupos epoxi se incluyen, por ejemplo, los del metacrilato de glicidilo, del acrilato de glicidilo, etc.

5 Al formar las partículas multicapa de polímero para la utilización en la presente invención, la cantidad de compuesto polimerizable por radical libre que se debe utilizar, que presenta un grupo funcional que es reactivo con grupos hidroxilo o que presenta afinidad por grupos hidroxilo o que presenta un grupo funcional protegido de este tipo, se encuentra comprendida preferentemente entre 0,01% y 75% en peso, más preferentemente entre 0,1% y 40% en peso de todos los monómeros para formar las partículas. El grupo funcional protegido puede ser cualquiera y todos los
10 capaces de desprotegerse para proporcionar el grupo funcional libre del tipo indicado anteriormente, bajo la condición que se indica después en la presente memoria, bajo la que se mezcla el compuesto con EVOH, aunque ello no debe interferir con el objetivo de la invención. Un ejemplo de los compuestos polimerizables por radical libre que contienen un grupo funcional protegido es el metacrilcarbamato de t-butilo.

15 En las partículas multicapa de polímero con un grupo funcional que son reactivas con grupos hidroxilo o que presentan afinidad por grupos hidroxilo, resulta deseable que el grupo funcional se encuentre en las cadenas moleculares que constituyen la capa dura más externa de las partículas. Sin embargo, con la condición de que el grupo funcional en las partículas multicapa de polímero que se combinan con EVOH para proporcionar una composición de resina para la utilización en la presente invención puedan reaccionar sustancialmente con los grupos hidroxilo en EVOH o puedan
20 formar enlaces intermoleculares entre ellas, puede encontrarse en cualquier capa (capa más externa, capa intermedia, capa interna) de las partículas de polímero.

Preferentemente, la capa de caucho supone entre 50% y 90% en peso de las partículas multicapa de polímero. Si la cantidad del grupo de polímero que forma la capa de caucho en las partículas es excesivamente reducida, la flexibilidad de la composición de resina que comprende las partículas es pobre. Por otra parte, si la cantidad del grupo de polímero que forma la capa más externa en las partículas es excesivamente reducida, las partículas resultan difíciles de manipular.

El procedimiento de polimerización que proporciona las partículas multicapa de polímero para la utilización en la invención no se define específicamente. Por ejemplo, pueden producirse partículas multicapa esféricas de polímero por polimerización en emulsión ordinaria. Para éstas, la polimerización en emulsión puede llevarse a cabo de cualquier manera ordinaria utilizada de manera general por los expertos en la materia. Si se desea, puede añadirse un agente de transferencia de cadena, tal como octilmercaptano, laurilmercaptano o similar, al sistema de polimerización. Las partículas multicapa de polímero formadas mediante dicha polimerización en emulsión se separan y se extraen del látex de polímero de cualquier manera ordinaria (por ejemplo mediante solidificación, secado, etc.) utilizada generalmente por los expertos en la materia.

El tamaño medio de partícula de las partículas multicapa individuales de polímero formadas de esta manera no se define específicamente. Sin embargo, las partículas en las que el tamaño medio de partícula es excesivamente reducido resultarán difíciles de manipular; aunque las partículas excesivamente grandes resultarán inefectivas para incrementar la resistencia al impacto de la película de revestimiento del material de barrera (B) que comprenden. Por consiguiente, el tamaño medio de partícula de las partículas multicapa individuales de polímero se encuentra comprendido entre 0,02 y 2 μm , más preferentemente entre 0,05 y 1,0 μm . La forma de las partículas multicapa de polímero para la utilización en la presente memoria tampoco se define específicamente. Por ejemplo, las partículas pueden encontrarse en cualquier
45 forma de entre pellets, polvos, gránulos y similares, en la que las partículas se encuentran parcialmente fusionadas o agregadas entre sí en la parte de la capa más externa (éstas se denominan posteriormente en la presente memoria, partículas agregadas). Las partículas pueden ser completamente independientes entre sí, o pueden encontrarse en la forma de estas partículas agregadas.

50 En la composición de resina para el material de barrera (B) que comprende EVOH y las partículas multicapa de polímero, la condición de las partículas dispersadas en EVOH no se define específicamente. Las partículas multicapa de polímero se dispersan uniformemente en EVOH de manera que las partículas sean completamente independientes entre sí en EVOH; o una pluralidad de partículas multicapa de polímero se fusiona o se agrega entre sí para proporcionar partículas agregadas, y las partículas agregadas se dispersan uniformemente en EVOH; o se dispersan uniformemente en EVOH partículas completamente independientes y partículas agregadas. La composición de resina para la utilización en la presente invención puede encontrarse en cualquier forma de dichas dispersiones. Incluyendo las partículas completamente independientes y las partículas agregadas, las partículas multicapa dispersadas de polímero presentan un tamaño medio de partícula de como máximo 10 μm , más preferentemente de como máximo 5 μm , todavía más preferentemente de como máximo 2 μm . Todavía más preferentemente, las partículas con un tamaño medio de partícula de entre 0,03 y 1 μm se encuentran dispersadas uniformemente en EVOH. Las partículas multicapa de polímero con un tamaño de partícula superior a 10 μm resultan difíciles de dispersar uniformemente en la matriz de EVOH. Como resultado, la resistencia al impacto de la película de revestimiento del material de barrera (B) de la composición de resina que contiene estas partículas grandes es reducida. La composición de resina para el material de barrera (B) que comprende EVOH y las partículas multicapa de polímero puede ser una mezcla seca a preparar mediante mezcla en seco de unos polvos de EVOH y las partículas. Sin embargo, para garantizar la estabilidad de la morfología de la composición de resina que comprende EVOH y las partículas multicapa de polímero, y para garantizar revestimientos uniformes del material de barrera (B), resulta deseable que los dos componentes se amasen en fundido.

ES 2 270 963 T3

La barrera de resina (D) para la utilización en la presente invención preferentemente es una resina termoplástica a través de la cual la cantidad de permeación de gasolina es de como máximo $100 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{día}$ (medida a 40°C y 65% de HR) y/o la tasa de transmisión de oxígeno es de como máximo $100 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ (medida a 20°C y 65% de RH).

También preferentemente, la resina de barrera (D) es por lo menos una seleccionada de entre un grupo constituido por copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliamidas y policetonas alifáticas. Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliamidas y policetonas alifáticas para la resina de barrera (D) pueden ser igual a los del material de barrera (B).

En el recipiente multicapa de combustible (preferentemente un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente termoformado por coextrusión) de la invención, la poliolefina (A) que forma las capas interna y externa preferentemente es de polietileno de alta densidad. El polietileno de alta densidad puede ser cualquier producto comercial ordinario. En vista de su rigidez, resistencia al impacto, moldeabilidad, resistencia al estirado y resistencia a la gasolina, sin embargo, el polietileno de alta densidad para las capas presenta preferentemente una densidad de entre $0,95$ y $0,98 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente de entre $0,96$ y $0,98 \text{ g/cm}^3$. También preferentemente, la tasa de flujo de fundido (MFR) del polietileno de alta densidad que forma las capas interna y externa del recipiente multicapa de combustible se encuentra comprendida entre $0,01$ y $0,5 \text{ g/10 minutos}$ (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), más preferentemente entre $0,01$ y $0,1 \text{ g/10 minutos}$ (a 190°C bajo una carga de 2.160 g).

En el caso en el que la resina de barrera (D) que forma la capa intermedia del recipiente multicapa de combustible es EVOH, su contenido de etileno se encuentra comprendido entre 5% y 60% molar. El límite inferior del contenido de etileno de EVOH preferentemente es de por lo menos 15% molar, más preferentemente de por lo menos 25% molar. El límite superior del contenido de etileno del mismo preferentemente es de como máximo 55% molar, más preferentemente de como máximo 50% molar. El EVOH con un contenido de etileno inferior al 5% molar resulta desfavorable debido a que su moldeabilidad en fundido es pobre. Por otra parte, EVOH con un contenido de etileno superior al 60% molar también resulta desfavorable, debido a que sus propiedades de barrera a la gasolina y de barrera al oxígeno no son buenas. El grado de saponificación del grupo vinil éster de EVOH para la resina de barrera (D) es de por lo menos el 85%. Preferentemente es de por lo menos el 90%, más preferentemente de por lo menos el 95%, todavía más preferentemente de por lo menos el 98%, más preferentemente de por lo menos el 99%. El EVOH con un grado de saponificación inferior al 85% resulta desfavorable debido a que sus propiedades de barrera a la gasolina y de barrera al oxígeno no son buenas y su estabilidad térmica es pobre. En el caso en el que la resina de barrera (D) que forma la capa intermedia del recipiente multicapa de combustible es EVOH, su tasa de flujo de fundido (MFR, medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) se encuentra preferentemente comprendida entre $0,01$ y 100 g/10 minutos , más preferentemente de entre $0,05$ y 50 g/10 minutos , todavía más preferentemente de entre $0,1$ y 10 g/10 minutos .

En una forma de realización preferida del recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión o del recipiente de combustible termoformado por coextrusión que comprende capas interna y externa de polietileno de alta densidad y una capa intermedia de una resina de barrera (D), las capas constituyentes se encuentran en la forma de un laminado formado mediante su laminación en ese orden a través de una capa de resina adhesiva de una poliolefina modificada con ácido carboxílico entre ellas. Todavía más preferentemente, el recipiente de combustible es un tanque de gasolina para automóviles.

En un procedimiento de moldeo por soplado para la producción de recipientes plásticos, se pinza un parisón formado mediante extrusión de fundido mientras se sostiene con un par de moldes soplados, sellando una parte de estrangulamiento, y el parisón pinzado de esta manera se sopla para formar un recipiente con una forma predeterminada. Para recipientes de gran tamaño, tales como los tanques de combustible en los automóviles, sin embargo, el parisón sostenido por moldes soplados se sella bajo presión, pero no se pinza entre los moldes. Para la mayoría de estos recipientes, la parte que sobresale de la superficie se corta con una cuchilla o similar de manera que presente una altura predeterminada. De los recipientes moldeados por soplado, la parte sellada y unida es una parte de estrangulamiento, y la cara de la parte que se ha pinzado entre los moldes, o la cara de los mismos que se ha cortado con una cuchilla o similar, es la cara cortante de la parte de estrangulamiento. En su sección transversal, la parte de estrangulamiento sobresale de manera que es más delgada en la dirección del grosor de la pared del recipiente, y presenta una forma cónica.

En el caso en el que el parisón presente una estructura multicapa que comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), su recipiente soplado no resulta satisfactoriamente resistente a la transmisión de combustible, tal como gasolina o similar, a través del mismo. Ello se debe a la cara cortante de la parte de estrangulamiento del recipiente, es decir, la cara de la parte del mismo que se ha pinzado con moldes o la cara de la parte del mismo que se ha cortado con una cuchilla o similar que no se encuentra recubierta con la resina de barrera. Se hace referencia concreta a un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión de una lámina que comprende capas interna y externa de una poliolefina (A) y una capa intermedia de una resina de barrera (D), tal como en la fig. 1. En el caso en el que el combustible se encuentra en el recipiente ilustrado, se escapa a través del recipiente por la carta cortante de la parte de estrangulamiento, concretamente a través de la capa de la poliolefina (A) existente entre las caras opuestas de la resina de barrera (D), tal como se ilustra.

En un procedimiento termoformado para la producción de recipientes plásticos, se coextruye una lámina multicapa. Preferentemente, la lámina multicapa comprende capas interna y externa de polietileno de alta densidad y una capa

ES 2 270 963 T3

intermedia de una resina de barrera (D) y las capas constituyentes se encuentran en la forma de una lámina formada por su laminación en ese orden mediante una capa adhesiva de resina de una poliolefina modificada con ácido carboxílico entre ellas. Seguidamente se calienta la hoja. La hoja caliente se conforma en la forma esperada, una hoja está destinada al aspecto superior del recipiente, mientras que la otra hoja está destinada al aspecto del fondo del recipiente, de acuerdo con el procedimiento de termoformado. El termoformado en la presente invención es un procedimiento para el calentamiento y ablandamiento de una hoja madre y para después provocar que se conforme a un molde metálico en vacío o con aire comprimido, si resulta necesario, en combinación con un pistón. Este procedimiento de formación se clasifica de diversas maneras como conformado lineal, conformado por revestimiento, conformado por vacío con pistón, conformado por vacío "snap back" y conformado asistido por pistón.

El recipiente de partes superior y de fondo termoformadas se adhiere mediante sellado por calor en cada parte de borde. Resulta favorable que la anchura de la parte de sellado por calor (pestaña) sea habitualmente ancha para obtener una resistencia del sellado por calor suficientemente buena y la pestaña, que resulta inútil, se recorta tras el sellado por calor para evitar el deterioro de la resistencia al impacto durante una caída del recipiente de combustible.

El recipiente termoformado no es satisfactoriamente resistente a la transmisión de combustible, tal como gasolina o similar, a través del mismo. Ello se debe a que la cara cortante de la parte de sellado por calor (pestaña) del recipiente no se encuentra recubierta con la resina de barrera. Esta situación es similar a la de la parte de estrangulamiento de un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión.

El tanque de combustible de los automóviles se encuentra conectado a una entrada de combustible, un motor, un contenedor, etc., a través de tubos entre ellos. Por lo tanto, el cuerpo del tanque se forma para que presente aberturas a través del mismo, a través de las cuales el tanque se conecta a los tubos, y se instalan en el tanque diversos componentes (conectores del tanque para combustible, etc.) para conectar el tanque con los tubos. En el caso en el que el tanque de combustible de los automóviles es un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión o un recipiente termoformado que presenta una capa intermedia de una resina de barrera y unas capas interna y externa de una poliolefina, la cara cortante de la abertura no se recubre con la resina de barrera. Por lo tanto, el combustible en el tanque se escapa del mismo a través de la carta cortante de la capa existente en el exterior de la capa intermedia de la resina de barrera. Concretamente, tal como en la fig. 2, se instala un componente de tanque para combustible, tal como un conector de tanque para combustible 23, en la abertura del cuerpo de un recipiente de moldeo por soplado por extrusión o de un recipiente termoformado que presenta una estructura laminada que comprende capas interna y externa 21 de una poliolefina (A) y una capa intermedia 22 de una resina de barrera (D) y se acopla un tubo para combustible 24 en el conector 23. Aunque tanto el conector 23 como el tubo para combustible 24 son resistentes a la transmisión de combustible a través de los mismos, sigue escapándose combustible del tanque a través de la cara cortante de la abertura del cuerpo del tanque, concretamente a través de la capa existente en el exterior de la capa de la barrera de resina (D).

Recientemente, tiende a darse importancia a la expansión en el interior del automóvil. Además, el tanque para combustible de los automóviles con frecuencia se encaja en un espacio estrecho limitado junto con las demás partes (por ejemplo, los engranajes de transmisión, y otros). Por lo tanto, en muchos tanques resulta necesaria una forma de geometría compleja.

El moldeo por soplado de formas de geometría compleja genera grosores de pared que pueden variar drásticamente dependiendo de la variabilidad en las proporciones de soplado. Las áreas con grosores reducidos de la pared del tanque típicamente se encuentran en las áreas de esquinas y áreas convexas de los recipientes de combustible moldeados por soplado que han sido estirados en el procedimiento de moldeo por soplado. Existe la posibilidad de que la permeación del combustible desde el recipiente de combustible se encuentre incrementada en estas áreas de grosor de pared reducido.

El termoformado de una lámina multicapa de coextrusión que comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A) también podría presentar los mismos problemas. Puede tender a un adelgazamiento extremo en las esquinas y a la formación de tiras y al arrugamiento durante la etapa de termoformado. Estos defectos conducen a una reducción de la resistencia al impacto del recipiente termoformado. Existe la posibilidad de que la permeación del combustible desde el recipiente de combustible se incremente en estas áreas delgadas. En el caso de que la resina de barrera (D) sea EVOH, la tendencia es sobresaliente.

A partir de lo anteriormente expuesto, se supone que las propiedades de barrera a la gasolina del recipiente de combustible completo pueden mejorarse mediante revestimiento de la parte del recipiente que presenta propiedades de barrera pobres. La parte incluye la cara cortante de la parte de estrangulamiento del recipiente de moldeo por soplado de coextrusión, la cara cortante de la parte de sellado por calor (pestaña) del recipiente termoformado por coextrusión, la cara cortante de la abertura formada a través del cuerpo del recipiente, las áreas de esquina o las áreas convexas del recipiente, un componente para el recipiente, y similares. Sin embargo, para su realización siguen existiendo algunos problemas que deben resolverse.

Un problema es que el revestimiento de la parte del recipiente que presenta propiedades de barrera pobres (la cara cortante de la parte de estrangulamiento del recipiente de moldeo por soplado de coextrusión, la cara cortante de la parte de sellado por calor (pestaña) del recipiente termoformado por coextrusión, la cara cortante de la abertura formada a través del cuerpo del recipiente, las áreas de esquina o las áreas convexas del recipiente, un componente para

ES 2 270 963 T3

el recipiente, y similares) con un material de barrera no siempre resulta sencillo. En general, los tanques de combustible de los automóviles presentan formas complejas, debido a que deben disponerse eficientemente en un espacio limitado. Debido a que presenta una forma complicada, un tanque de combustible de moldeo por soplado de coextrusión con frecuencia presenta una pluralidad de partes pinzadas. Además, un tanque de combustible generalmente presenta una pluralidad de aberturas a través del cuerpo del mismo.

Para revestir la parte del recipiente de combustible de dicha forma complicada que presenta propiedades de barrera pobres con un material de barrera, se considera un procedimiento de revestimiento con una solución o un procedimiento de revestimiento con emulsión. Sin embargo, los buenos solventes no se encuentran disponibles en todo momento para el material de barrera para dicho fin, y con frecuencia resulta difícil preparar una solución o emulsión del material de barrera. Por estos motivos, el material de barrera utilizable para el fin es limitado.

En general, las resinas de barrera que presentan propiedades de barrera a la gasolina presentan un parámetro de solubilidad elevado. En concreto, un buen material de barrera, EVOH, presenta un parámetro de solubilidad (obtenido de acuerdo con la fórmula de Fedors) superior a 11. Por otra parte, el parámetro de solubilidad (obtenido de acuerdo con la fórmula de Fedors) de polietileno de alta densidad para las capas interna y externa de recipientes de moldeo por soplado de coextrusión o termoformados es de 6,7. Por lo tanto, la afinidad de la resina entre EVOH y el polietileno de alta densidad es reducida, y en el caso en el que se laminan dos resinas, no presentan una buena adhesión entre capas. Por ejemplo, en el caso en el que EVOH y el polietileno de alta densidad se laminan mediante coextrusión, generalmente se adhieren entre sí mediante una resina adhesiva entre ellos para prevenir el despegue de capas.

Por consiguiente, en el caso en el que la cara cortante de la parte de estrangulamiento y/o de la cara cortante de la parte de sellado por calor (pestaña) y/o de la cara cortante de la abertura de los recipientes se recubre con EVOH siguiendo un procedimiento de revestimiento con solución o de revestimiento con emulsión, requiere un tratamiento complicado de imprimación, un tratamiento adhesivo para garantizar una resistencia suficiente de la adhesión entre capas entre la cara cortante de la poliolefina y la capa de revestimiento de EVOH.

Dada la situación indicada, los presentes inventores han estudiado intensamente los problemas, y como resultado, han descubierto que, cuando se aplican unos polvos de un material de barrera (B), tras fundirlos, sobre un sustrato de una poliolefina (A) siguiendo un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, la película de revestimiento del material de barrera (B) puede adherirse firmemente al sustrato de poliolefina (A) sin requerir ningún tratamiento específico de imprimación. A partir de este resultado, los presentes inventores completaron la invención. En una forma de realización preferida de la invención, la poliolefina (A) es polietileno de alta densidad, y el material de barrera (B) es EVOH. Tal como se ha indicado anteriormente, no puede conseguirse una buena adhesión entre las capas de EVOH y de polietileno de alta densidad en un procedimiento de revestimiento con solución. Incluso en un procedimiento de moldeo por coextrusión en el que se funden diferentes tipos de resina y se laminan formando estructuras laminadas, no puede conseguirse una buena adhesión entre capas de EVOH y de polietileno de alta densidad. Sin embargo, inesperadamente, las capas de polietileno de alta densidad y de EVOH pueden presentar una buena adhesión entre capas únicamente cuando se aplican polvos de EVOH, tras fundirlos, al sustrato de polietileno de alta densidad de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama.

La aplicación de polvos de un material de barrera (B), tras la fusión de los mismos, sobre un sustrato de una poliolefina (A) se lleva a cabo mediante un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. Aunque no se conoce por completo el motivo por el que el material de barrera (B) se adhiere firmemente al sustrato de poliolefina (A) al aplicar unos polvos del material de barrera (B), tras fundirlos, sobre el sustrato de poliolefina (A) de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, se cree que se debe a que, aunque se pulveriza un fundido de una resina en polvo de material de barrera (B) sobre la superficie del sustrato de poliolefina (A) por una boquilla aplicando una llama sobre la misma, y se deposita sobre el mismo, la superficie del sustrato de poliolefina (A) se procesa aplicando la llama sobre el mismo, de manera que se incrementa la adhesión entre capas entre el sustrato de poliolefina (A) y la capa del material de barrera (B) formado sobre el mismo.

Preferentemente, la superficie del sustrato de poliolefina (A) se calienta previamente, antes de aplicar polvos de material de barrera (B) sobre el sustrato mediante revestimiento por pulverización a llama. Resulta posible mejorar la adhesividad entre el material de barrera (B) y el sustrato de poliolefina (A) mediante el precalentamiento. La temperatura de precalentamiento no es limitativa. Preferentemente es de entre 40°C y 160°C, más preferentemente de entre 80°C y 150°C, y todavía más preferentemente de entre 100°C y 150°C.

El procedimiento de precalentamiento de la superficie de poliolefina (A) no es limitativo. Entre los procedimientos adecuados se incluyen el calentamiento de la superficie completa del artículo conformado de poliolefina (A); el calentamiento de una parte de la superficie del artículo conformado que se revestirá con un material de barrera (B). En el caso en el que el artículo conformado es de tamaño reducido (por ejemplo un componente para recipiente de combustible), puede resultar preferido calentar la totalidad de la superficie del artículo conformado. Por otra parte, sin embargo, habitualmente resulta preferido calentar la parte de la superficie del artículo conformado. Especialmente para mantener el tamaño del artículo conformado durante el precalentamiento, resulta conveniente calentar la parte de la superficie del artículo conformado.

Por ejemplo, en el caso de que se aplique un material de barrera (B) a una parte de estrangulamiento o a una parte de sellado por calor del recipiente multicapa de combustible, resulta razonable calentar únicamente estas partes del

ES 2 270 963 T3

recipiente con vista a ahorrar energía. Además, el precalentamiento de la superficie completa del recipiente requiere mucho tiempo y energía. Si el recipiente se calienta durante un tiempo prolongado, existe la posibilidad de que se produzcan deformaciones.

5 En concreto, el procedimiento de precalentamiento de la superficie del artículo conformado de poliolefina (A) incluye el almacenamiento en una cámara termostatazada a una temperatura predeterminada; utilizar diversos calentadores, etc. Especialmente, los presentes inventores recomiendan el procedimiento que se caracteriza por el tratamiento de la superficie con una llama.

10 En una forma de realización preferida del procedimiento, se calienta a llama la superficie del artículo conformado de poliolefina (A) hasta alcanzar la temperatura deseada, seguido de la aplicación de un material de barrera (B) en polvo sobre la superficie resultante de acuerdo con un procedimiento de revestimiento a llama antes de que la superficie se enfríe. Resulta necesario calentar la superficie con la llama misma previamente al revestimiento con el material de barrera (B) con la llama, para mejorar la resistencia adhesiva entre la superficie y el material de barrera de revestimiento
15 (B). Resulta conveniente calentar el artículo conformado a llama sin material de barrera en polvo (B), debido a que la utilización del dispositivo permite evitar la caída de temperatura antes del revestimiento con material de barrera (B).

20 La distancia entre la boquilla del dispositivo y la superficie del artículo conformado se encuentra comprendida preferentemente entre 10 y 30 pulgadas (entre 25,4 y 76,2 cm), más preferentemente entre 15 y 20 pulgadas (entre 38,1 y 50,8 cm). Mientras se aplican polvos de un material de barrera (B) sobre la superficie resultante de acuerdo con un procedimiento de revestimiento a llama, resulta preferido que la velocidad de desplazamiento de la boquilla se encuentre comprendida entre 1 y 4 pulgadas (entre 2,54 y 10,16 cm) por segundo, más preferentemente entre 2 y 3
25 pulgadas (entre 5,08 y 7,62 cm) por segundo.

Preferentemente, el tamaño de grano del material de barrera (B) en polvo que se va a aplicar sobre el sustrato de acuerdo con dicho procedimiento de revestimiento por pulverización a llama se encuentra comprendido entre 20 y 100 mesh (JIS K-8801) (es decir, los polvos pasan a través de un tamiz de 20 mesh pero no a través de un tamiz de 100 mesh). Más preferentemente, el tamaño de grano está comprendido entre 30 g y 100 mesh. En caso de que se utilice
30 en un procedimiento de pulverización a llama una gran cantidad de unos polvos gruesos que no pasan a través de un tamiz de 20 mesh, atascará la boquilla y la superficie de la película de revestimiento se volverá rugosa. Es decir, resulta difícil obtener en este caso una película de revestimiento con una superficie lisa. Por otra parte, en el caso de que se utilice en el procedimiento una gran cantidad de polvos finos que pasa a través de un tamiz de 100 mesh, los polvos se quemarán fácilmente mediante aplicación de la llama a los mismos. Además, la preparación de estos polvos finos
35 resulta costosa.

Aunque no se ha definido específicamente, el grosor de la película de revestimiento del material de barrera (B) se encuentra comprendido preferentemente entre 1 y 500 μm . El límite inferior del grosor de la película de revestimiento del material de barrera (B) más preferentemente es de por lo menos 5 μm , todavía más preferentemente de por lo menos
40 10 μm . El límite superior del grosor de la película de revestimiento del material de barrera (B) es más preferentemente de como máximo 300 μm , todavía más preferentemente de como máximo 250 μm . Las películas de revestimiento del material de barrera (B) con un grosor inferior a 1 μm presentan propiedades de barrera a la gasolina y al oxígeno pobres. Por otra parte, las películas de revestimiento del material de barrera (B) con un grosor superior a 500 μm se despegan fácilmente de los sustratos.
45

La invención resulta especialmente efectiva para el artículo conformado producido mediante moldeo por inyección. De acuerdo con la invención, incluso el artículo conformado de una forma compleja puede revestirse con un material de barrera (B) para que presente propiedades de barrera. Con este fin, la invención resulta significativa.

50 El componente para recipientes de combustible es un elemento que se debe unir a recipientes de combustible, incluyendo, por ejemplo, conectores para recipientes de combustible, tapas de recipientes de combustible, válvulas de liberación de recipientes de combustible, etc. Sin embargo, éstas no son limitativas. El componente de los recipientes de combustible puede presentar una estructura de una única capa, o puede presentar una estructura multicapa que comprende una capa de una poliolefina (A) y una capa de barrera de una resina de barrera (D).
55

Una forma de realización preferida del conector para recipientes de combustible es una en la que se conecta un tubo flexible para el transporte de combustible al conector instalado en el cuerpo de un tanque de combustible, por ejemplo puede utilizarse cualquier procedimiento de atornillado, inserción, sellado por calor, etc. Resulta preferido el sellado por calor, debido a que es el procedimiento es simple y la parte sellada por calor es resistente a la fuga de
60 combustible.

La tapa para los recipientes de combustible es un elemento para el cierre de aberturas para combustible. El procedimiento de montaje de la tapa en un recipiente de combustible no se encuentra específicamente definido, e incluye, por ejemplo, el atornillado, la inserción, etc. Resulta preferido el atornillado. En la actualidad, muchas tapas para
65 recipientes de combustible están realizadas en metal. Sin embargo, en la actualidad se están popularizando las tapas de resina termoplástica, debido a que son ligeras y reciclables. Una abertura para combustible se encuentra conectada al cuerpo de un tanque de combustible a través de un tubo para combustible y un conector entre los mismos. Hasta el momento, las tapas metálicas para los recipientes de combustible se afirma que resultan problemáticas en que los

ES 2 270 963 T3

óxidos metálicos de las tapas de metal oxidado contaminan el combustible en los tanques. Con este fin, las tapas de resina termoplástica resultan estupendas.

5 Para que un componente de una poliolefina (A) para un recipiente de combustible presente propiedades de barrera, el componente se une al cuerpo del recipiente de combustible y se aplica a continuación sobre el mismo un material de barrera (B) en polvo, tras su fundido; o se aplica sobre el componente un material de barrera (B) en polvo, tras su fundido, y el componente revestido de esta manera se une a continuación al cuerpo de un recipiente de combustible. En este último caso, el componente preferentemente se sella por calor al cuerpo del recipiente de combustible. En una forma de realización preferida para este caso, el área, excepto la parte sellada por calor, se recubre con el material de barrera (B).
10

Ejemplos

15 La invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los Ejemplos siguientes, que, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la invención.

(1-1) Evaluación de la cantidad de permeación de combustible por el material de barrera (B)

20 Se preparó tal como se explica a continuación un espécimen de un producto en capas que incluía una capa de material de barrera (B), se determinó la cantidad de permeación de combustible de este producto en capas, y se convirtió en la cantidad de permeación del material de barrera (B) de un grosor predeterminado.

25 Se utilizó el polietileno de alta densidad (HDPE) BA-46-055 (con una densidad de 0,970 g/cm³, y una MFR de 0,03 g/10 minutos a 190°C y 2.160 g) de Paxon; para la resina adhesiva, se utilizó ADMER GT-6A (con una MFR de 0,94 g/10 minutos a 190°C y 2.160 g) de Mitsui Chemicals, Inc. Se alimentaron extrusores separados con un material de barrera (B) de ensayo, el polietileno de alta densidad y la resina adhesiva, y se obtuvo mediante moldeo por extrusión una hoja de coextrusión con un grosor total de 120 μm con la estructura siguiente: polietileno de alta densidad/resina adhesiva/material de barrera (B)/resina adhesiva/polietileno de alta densidad (grosor de las capas: 50 μm/5 μm/10 μm/5 μm/50 μm). En el moldeo por coextrusión de la lámina anterior, se extruyó el polietileno de alta densidad por el extrusor (temperatura del barril: entre 170°C y 210°C) con un husillo uniaxial de 65 mm de diámetro y L/D = 24, la resina adhesiva se extruyó por el extrusor (temperatura del barril: entre 160°C y 210°C) con un husillo uniaxial de 40 mm de diámetro y L/D = 22, y se extruyó el material de barrera (B) por un extrusor (temperatura de barril: entre 170°C y 210°C) con un husillo uniaxial de 40 mm de diámetro y L/D = 22 en una matriz de tipo bloque de alimentación (600 mm de anchura y ajuste de temperatura a 210°C) para obtener una hoja de coextrusión (a1).
30
35

Un lado de la hoja de coextrusión (a1) se revistió con cinta adhesiva de aluminio (producto de FP Corp., marca comercial "Alumi-seal"; cantidad de permeación de combustible: 0 g·20 μm/m²·día), obteniendo de esta manera la hoja recubierta con aluminio (b1).

40 Tanto la hoja de coextrusión (a1) como la hoja recubierta con aluminio (b1) se cortaron en piezas de dimensiones 210 mm x 300 mm. A continuación, estas piezas se doblaron por la mitad de manera que sus dimensiones fuesen 210 mm x 150 mm, y utilizando el sellador térmico T-230 de Fuji Impulse Co., se prepararon bolsas mediante sellado por calor de dos sitios cualesquiera con el regulador a 6 de manera que la anchura del sello fuese de 10 mm. De esta manera, se obtuvieron bolsas (a2) realizadas en la hoja de coextrusión únicamente, y bolsas recubiertas de aluminio (b2). Las bolsas recubiertas de aluminio (b2) se realizaron de manera que la capa de aluminio se encontrase en el exterior.
45

A continuación, se rellenaron las bolsas a través de las partes abiertas con 200 ml de combustible Ref. C (tolueno/isooctano = 1/1 en volumen) como gasolina modelo, y seguidamente se sellaron por calor las bolsas con una anchura de sellado de 10 mm utilizando el procedimiento anteriormente indicado.
50

Las bolsas, rellenas de gasolina, se colocaron sobre estantes dentro de una cámara termohigroestática a prueba de explosiones (a 40°C y 65% de HR) y se midió el peso de las bolsas cada siete días a lo largo de un periodo de tres meses. Este experimento se llevó a cabo en cinco bolsas de hoja coextruida (a2) y en cinco bolsas recubiertas de aluminio (b2). Se midió el peso de las bolsas antes y durante el ensayo de almacenamiento, y se calculó la cantidad de permeación de gasolina (cantidad de permeación de combustible) a partir de la pendiente de la curva preparada de acuerdo con el cambio de peso de las bolsas a lo largo del periodo de almacenamiento.
55

La cantidad de permeación de combustible en las bolsas (a2) realizadas en la hoja de coextrusión únicamente corresponde a la suma de la cantidad de permeación a través de la superficie de la bolsa y a través de las partes selladas por calor, mientras que la cantidad de permeación de combustible en las bolsas recubiertas de aluminio (b2) corresponde a la cantidad de permeación a través de las partes selladas por calor. Se consideró que la cantidad de permeación de combustible era igual a {cantidad de permeación de combustible (a2)} - {cantidad de permeación de combustible a través de (b2)} por cada 10 μm del material de barrera (B). Tras convertir estos valores en cantidades de permeación por cada 20 μm de capa de material de barrera (B), se consideró que los valores resultantes eran las cantidades de permeación de combustible (g·20 μm/m²·día) de material de barrera (B).
60
65

ES 2 270 963 T3

(1-2) Evaluación de la cantidad de permeación de combustible de poliolefina (A)

Se utilizó el Laboplastomil de Toyo Seiki provisto de un solo husillo con un diámetro de 20 mm y L/D de 22. A través de la matriz plana con un grosor de 300 mm, se extruyó una poliolefina (A) a una temperatura superior en 20°C a su punto de fusión para preparar una hoja de 100 µm. La hoja se cortó en piezas de 210 mm x 300 mm.

A continuación, estas piezas se doblaron por la mitad de manera que sus dimensiones fuesen 210 mm x 150 mm y, utilizando un sellador térmico T-230 de Fuji Impulse Co., se prepararon bolsas mediante sellado por calor de dos lados cualesquiera con el regulador a 6 de manera que la anchura del sello fuese de 10 mm.

Después, se rellenaron las bolsas resultantes con 200 ml de combustible Ref. C (tolueno/isooctano = 1/1 en volumen) como gasolina modelo a través de las partes abiertas, y después las bolsas se sellaron por calor con una anchura de sellado de 10 mm mediante el procedimiento anteriormente indicado.

Las bolsas, rellenas de gasolina, se almacenaron en estanterías en una cámara termohigrostática a prueba de explosiones (a 40°C y 65% de HR) y se midió el peso de las bolsas cada seis horas a lo largo de un periodo de tres días. Este experimento se llevó a cabo en cinco bolsas. Se midió el peso de las bolsas antes y durante el ensayo de almacenamiento, y se calculó la cantidad de permeación de gasolina (cantidad de permeación de combustible) a partir de la pendiente de una curva preparada de acuerdo con el cambio de peso de las bolsas a lo largo del tiempo de almacenamiento. Mediante conversión de los grosores, se calculó la cantidad de permeación (en g·20 µm/m²·día).

(1-3) Evaluación de la cantidad de permeación de combustible de la resina de barrera (D)

Se midió la cantidad de permeación de combustible utilizando el mismo procedimiento que para el material de barrera (B).

(2) Medición de las propiedades de barrera al oxígeno del material de barrera (B)

Se utilizó un Laboplastomil de Toyo Seiki dotado de un solo husillo con un diámetro de 20 mm y L/D de 22. A través de su matriz plana, con una anchura de 300 mm, se extruyó un material de barrera (B) a una temperatura superior en 20°C a su punto de fusión, con el fin de preparar una película de 25 µm. Utilizando un dispositivo de medición de la tasa de transmisión de oxígeno, OxTran-100 de Modern Control, se midió la tasa de transmisión de oxígeno a través de la película a 20°C y 65% de HR. Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 1.

TABLA 1

Lista de materiales de barrera

		Cantidad de permeación de combustible *1	Tasa de transmisión de oxígeno *2
b-1	EVOH con un contenido de etileno de 48% molar, un grado de saponificación del 99,6% y MFR de 13,1 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g)	-	3,2
b-2	EVOH con un contenido de etileno de 32% molar, un grado de saponificación de 99,5%, y MFR de 4,6 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g)	0,003	0,4
b-3	Nilón 3014U de Ube Kosan	30	200
b-4	(b-1)/polietileno modificado con ácido borónico producido en el Ejemplo de síntesis 1 = 90/10% en peso	-	3,6
b-5	(b-1)/partículas multicapa de polímero producidas en el Ejemplo de síntesis 2 = 90/10% en peso	-	3,5

*1: g·20 µm/m²·día

*2: cc·20 µm/m²·día·atm

Ejemplo de referencia 1

Polietileno con MFR de 0,3 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y una densidad de 0,952 g/cm³ (en lo sucesivo denominado HDPE) se moldeó por inyección en piezas de dimensiones 10 cm x 10 cm y un grosor de 1 mm. Por otra parte, se molió en un molino a baja temperatura (en el que se utilizó nitrógeno líquido) un material de

ES 2 270 963 T3

barrera (B) de pellets (b-1) {EVOH con un contenido de etileno de 48% molar, un grado de saponificación de 99,6% y MFR de 13,1 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g)}. Los polvos resultantes se tamizaron, y se recogió la fracción que había pasado por un tamiz de 40 mesh pero que no pasaba por un tamiz de 100 mesh. De acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, se pulverizaron los polvos (b-1) de material de barrera sobre una superficie de la pieza moldeada por inyección mediante la utilización de la pistola de pulverización de Innorex, y después se dejó enfriar al aire. El grosor de la capa de revestimiento era de 50 µm.

(3) Medición de la tasa de transmisión de oxígeno a través de la hoja

La pieza moldeada por inyección de HDPE que se había revestido con material de barrera (B) en polvo se introdujo en un dispositivo de medición de tasa de transmisión de oxígeno, Ox-Tran-100 de Modern Control, de tal manera que su superficie recubierta con el material de barrera (B) podía exponerse a oxígeno dentro del mismo. Tras introducirlos de esta manera en el dispositivo, se midió la tasa de transmisión de oxígeno a través de la pieza de ensayo a 20°C y 65% de HR. Se proporciona en la Tabla 2.

(4) Resistencia al impacto

La pieza de HDPE moldeada por inyección que se había revestido con polvos del material de barrera (B) se sometió a un ensayo de impacto de dardo según la norma JIS K-7124. El total del dardo y el peso utilizado en el ensayo era de 320 g. La altura para el ensayo era de 150 cm. La pieza de muestra se introdujo en un comprobador de manera que pudiese dispararse el dardo prácticamente en el centro de su superficie revestida con el material de barrera (B). Tras el ensayo de impacto de dardos, se comprobó microscópicamente el estado de la película de revestimiento del material de barrera (B) de la pieza de muestra sometida a ensayo respecto a cómo y en qué grado la película de revestimiento había resultado dañada por el dardo. De acuerdo con los criterios indicados posteriormente, la pieza de muestra sometida a ensayo se evaluó para su resistencia al impacto y adhesividad. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 2.

• Resistencia al impacto:

A: No agrietado.

B: Ligeramente agrietado.

C: Agrietado ligeramente en la parte con el impacto del dardo y alrededor de la misma.

D: Agrietado en toda la superficie.

• Adhesividad:

A: El material de barrera (B) no se peló.

B: Parcialmente pelado en la parte con el impacto del dardo y alrededor de la misma.

C: Pelado en toda la superficie.

Ejemplo de referencia 2

Se sometió a ensayo otro material de barrera (B) de (b-2) {EVOH con un contenido de etileno de 32% molar, un grado de saponificación de 99,5%, una MFR de 4,6 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g)} y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 3

Se sometió a ensayo otro material de barrera (B) de (b-3) {Nilón-12 de Ube Kosan, nilón 3014U} y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 4

Se moldeó por inyección polietileno con una MFR de 0,3 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y una densidad de 0,952 g/cm³ en piezas de dimensiones 10 cm x 10 cm y un grosor de 1 mm. Una superficie de cada pieza se pulverizó con polvos de copolímero de etileno-ácido metacrílico (en lo sucesivo denominado EMAA) {Nucrei 0903HC de Mitsui DuPont Polychemical, con un contenido de ácido metacrílico (MAA) de 9% en peso y con una MFR de 5,7 g/10 minutos (a 210°C y bajo una carga de 2.160 g) - se pulverizó de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1} de acuerdo con el procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. El grosor de la capa de revestimiento era de 50 µm. A continuación, el material de barrera (b-1), tras molerlo de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1 se pulverizó sobre la película de revestimiento de EMAA también siguiendo un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. Su grosor era de 50 µm. Las piezas moldeadas por inyección de HDPE que habían sido revestidas de esta manera con polvos de EMAA y polvos del material de barrera (B) se sometieron

ES 2 270 963 T3

a ensayo y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 2.

Ejemplo de síntesis 1

5 Se introdujeron 1.000 g de polietileno de muy baja densidad {MFR, 7 g/10 minutos (a 210°C bajo una carga de 2.160 g); densidad: 0,89 g/cm³; contenido de dobles enlaces terminales, 0,048 meq/g} y 2.500 g de decalina, en un matraz separable provisto de un condensador, de un agitador y de un embudo de introducción, se desgasificaron a
10 continuación a temperatura ambiente bajo presión reducida, y se purgaron a continuación con nitrógeno. A lo anterior se añadieron 78 g de borato de trimetilo y 5,8 g de complejo borano-trietilamina y se hicieron reaccionar a 200°C durante 4 horas. A continuación, se incorporó un evaporador en el matraz, y se añadieron gradualmente gota a gota
15 100 ml de etanol en el interior del mismo. Tras añadir el metanol de esta manera a dicho matraz, el sistema se evaporó bajo presión reducida para eliminar del mismo las impurezas de bajo punto de ebullición, tales como metanol, borato de trimetilo y trietilamina. A continuación, se añadieron 31 g de etilenglicol al sistema, y se agitó durante 10 minutos. Se añadió acetona para reprecipitar y se extrajeron los depósitos y se secaron. El producto obtenido de esta manera era polietileno de muy baja densidad modificado por ácido borónico con un contenido de boronato de etilenglicol de 0,027 meq/g y con una MFR de 5 g/10 minutos (a 210°C bajo una carga de 2.160 g).

Ejemplo de referencia 5

20 Se introdujeron 10 partes en peso del polietileno de muy baja densidad modificada por ácido borónico que se había preparado en el Ejemplo de síntesis 1, y 90 partes en peso de un material de barrera (b-1), en un extrusor de doble husillo con venteo, y se extruyó para la peletización en presencia de nitrógeno a 220°C. Los pellets son de un material de barrera (b-4). Éstos se molieron de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

25 El material de barrera (B) del material de barrera (b-4) en polvo que se había preparado en la presente invención y se había evaluado de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1. Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 2.

Ejemplo de síntesis 2

30 Se introdujeron 600 partes en peso de agua destilada, y 0,136 partes en peso de laurilsarcosinato sódico y 1,7 partes de estearato sódico, ambos emulsionantes, en un reactor de polimerización provisto de un agitador, un condensador y un embudo de introducción, en una atmósfera de nitrógeno y se disolvieron bajo calor a 70°C formando una solución uniforme. A continuación, a la misma temperatura, se añadieron a dicha solución 100 partes en peso de acrilato de
35 butilo, 60 partes en peso de acrilato de etilo, y 2,0 partes en peso de un monómero polimerizable polifuncional y metacrilato de alilo, y se agitaron durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 0,15 partes en peso de peroxodisulfato potásico para iniciar la polimerización. Tras 4 horas, se confirmó mediante cromatografía de gases que se habían consumido todos los monómeros.

40 A continuación, se añadieron al copolímero de látex resultante 0,3 partes en peso de peroxodisulfato potásico, y se añadió a continuación gota a gota por el embudo de introducción a lo largo de un periodo de 2 horas una mezcla de 60 partes en peso de metacrilato de metilo, 20 partes en peso de ácido metacrílico, y 0,1 partes en peso de n-octilmercaptano como agente de transferencia de cadena. Tras la adición, se hizo además reaccionar a 70°C durante
45 30 minutos. Tras confirmar que se habían consumido todos los monómeros, se terminó la polimerización. El látex obtenido de esta manera presentaba un tamaño medio de partícula de 0,20 µm. Éste se enfrió a -20°C durante 24 horas para la coagulación, y el sólido coagulado de esta manera se retiró y se lavó tres veces con agua caliente a 80°C. A continuación, se secó bajo presión reducida a 50°C durante 2 días. El producto era un látex de partículas bicapa de polímero con una capa interna de caucho acrílico de esencialmente acrilato de butilo (Tg = -44°C) y una capa dura
50 externa de metacrilato de metilo y ácido metacrílico (Tg = 128°C). Se midió el tamaño de partícula de las partículas multicapa de polímero en el látex preparado de esta manera de acuerdo con un procedimiento de dispersión dinámica de la luz utilizando un sistema analizador de tamaños de partícula por láser, PAR-III (de Otuka Electronics). Como resultado, el tamaño medio de partícula de las partículas multicapa de polímero era de 0,20 µm.

Ejemplo de referencia 6

55 Se introdujeron 10 partes en peso de las partículas multicapa de polímero indicadas anteriormente, y 90 partes en peso de un material de barrera (b-1) en un extrusor de doble husillo con venteo y se extruyeron para la peletización en presencia de nitrógeno a 220°C. Los pellets eran de un material de barrera (b-5). Estos se molieron de la misma
60 manera que en el Ejemplo de referencia 1. El material de barrera (B) de unos polvos del material de barrera (b-5) que se habían preparado en la invención se sometieron a ensayo y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

65 Se moldeó por inyección polietileno con MFR de 0,3 g/10 minutos (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y de una densidad de 0,952 g/cm³ en piezas de dimensiones 10 cm x 10 cm y de un grosor de 1 mm. La tasa de transmisión de oxígeno a través de las piezas era de 50 cc/m²·día·atm.

ES 2 270 963 T3

Ejemplo comparativo 2

Se disolvió un material de barrera (b-1) en un disolvente mixto de agua/alcohol isopropílico = 35 partes en peso/65 partes en peso, bajo calor a 80°C para preparar una solución de EVOH, en la que la cantidad del material de barrera EVOH era de 10 partes en peso.

Se revistió con la solución de EVOH siguiendo un procedimiento de revestimiento con solución una superficie de una pieza moldeada por inyección (dimensiones: 10 cm x 10 cm, 1 mm de grosor) de polietileno (con MFR de 0,3 g/10 minutos a 190°C bajo una carga de 2.160 g, y una densidad de 0,952 g/cm³) que se había preparado de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1 se revistió con la solución EVOH según un procedimiento de revestimiento de solución. La película de revestimiento de EVOH presentaba un grosor medio de 20 μm. La pieza moldeada por inyección y revestida con EVOH de esta manera se secó inmediatamente en un secador de aire caliente a 80°C durante 5 minutos, mientras que la película de revestimiento del material de barrera (b-2) se despegó durante el secado de la pieza.

TABLA 2

	Tasa de transmisión de oxígeno*3	Resistencia al impacto	Resistencia de la adhesión
Ejemplo de referencia 1	1,2	B	B
Ejemplo de referencia 2	0,2	C	B
Ejemplo de referencia 3	31	B	B
Ejemplo de referencia 4	1,2	A	A
Ejemplo de referencia 5	1,5	A	B
Ejemplo de referencia 6	1,4	A	B
Ejemplo comparativo 1	50	-	-

*3: cc/m²·día·atm

Tal como se ha descrito anteriormente, los artículos de los Ejemplos de referencia 1 a 6, que se habían producido mediante la aplicación de unos polvos de un material de barrera (B), tras su fundido, sobre un sustrato de una poliolefina (A), presentaban en su totalidad buenas propiedades de barrera al oxígeno. Aunque el sustrato de poliolefina (A) de estos artículos no se sometió a ningún tratamiento especial de imprimación, la película de revestimiento del material de barrera (B) formada sobre el sustrato presentaba una buena adhesividad entre capas con el sustrato.

En el artículo multicapa del Ejemplo de referencia 5, para el que el material de barrera (B) utilizado era una composición de resina que comprendía 90% en peso de EVOH y 10% en peso de una poliolefina modificada con ácido borónico, y en el artículo multicapa del Ejemplo de referencia 6, para el que el material de barrera (B) utilizado era una composición de resina que comprendía 90% en peso de EVOH y 10% en peso de partículas multicapa de polímero, la resistencia al impacto de la película de revestimiento del material de barrera (B) era más elevada que en el artículo del Ejemplo de referencia 1.

En el artículo multicapa del Ejemplo de referencia 4, que se había producido mediante la aplicación de unos polvos de EMAA sobre una pieza moldeada por inyección de polietileno de alta densidad siguiendo el procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, seguido de la aplicación de unos polvos de un material de barrera (b-1) a la capa de EMAA resultante de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, se mejoraron tanto la resistencia al impacto como también la adhesividad de película de revestimiento del material de barrera (b-1).

Sin embargo, al contrario que éstos, en el artículo conformado del Ejemplo comparativo 2, que se había producido mediante la aplicación de una solución de un material de barrera (b-1) a una pieza moldeada por inyección de polietileno de alta densidad de acuerdo con un procedimiento de revestimiento con solución, el material de barrera (b-1) no se adhirió en absoluto al polietileno de alta densidad. Por consiguiente, la pieza moldeada por inyección procesada en el Ejemplo comparativo 2 no presentaba propiedades de barrera.

Ejemplo 1

Se moldearon por soplado mediante la utilización de una máquina de moldeo por soplado Seikojo de Suzuki modelo TB-ST-6P, BA46-055 de Paxon (polietileno de alta densidad, HDPE, con un densidad de 0,970 g/cm³, y MFR a 190°C bajo una carga de 2.160 g de 0,03 g/10 minutos, y cantidad de permeación de gasolina a través del mismo de 4.000 g·20 μm/m²·día); sirviendo como resina adhesiva (Tie) ADMER GT-6A de Mitsui Chemicals (ésta presenta una MFR de 0,94 g/10 minutos a 190°C y bajo una carga de 2.160 g); y una resina de barrera (D), un copolímero de etileno-

ES 2 270 963 T3

alcohol vínico con un contenido de etileno de 32% molar, un grado de saponificación de 99,5% molar, y una MFR de 1,3 g/10 minutos a 190°C bajo una carga de 2.160 g (la cantidad de permeación de gasolina a través de la misma era de 0,003 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$). En concreto, estas resinas en primer lugar se extrusionaron a 210°C formando un parisón de tres resinas de cinco capas de (cara interior) HDPE/Tie/barrera/Tie/HDPE (cara exterior), y el parisón se sopló en un molde a 15°C, y después se enfrió durante 20 segundos para formar un tanque de 35 litros de (cara exterior) HDPE/resina adhesiva/EVOH (D)/resina adhesiva/HDPE (cara interior) = 2.500/100/150/100/2.500 (μm) con un grosor total de pared de 5.250 μm . La parte de estrangulamiento del tanque presentaba una longitud de 920 mm, una anchura de 5 mm y una altura de 5 mm. Una parte de la parte de estrangulamiento se calentó con una pistola de pulverización Innotex sin polvos de material de barrera (b-1) hasta que la temperatura de la parte alcanzó aproximadamente 130°C. La temperatura se midió con un termómetro tipo J de Cole-Parmer Instrument. Tras el precalentamiento, se pulverizaron unos polvos de un material de barrera (b-1) que se había molido de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1, sobre la parte de estrangulamiento del tanque de combustible con la pistola de pulverización de acuerdo con el procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. La distancia entre la boquilla de la pistola del dispositivo y la superficie del artículo conformado era de aproximadamente 17 pulgadas (43,18 cm). Durante la aplicación de unos polvos de un material de barrera (B) a la superficie resultante de acuerdo con un procedimiento de revestimiento a llama, la velocidad de movimiento de la boquilla de pistola era de aproximadamente unas cuantas pulgadas (cm) por segundo. Se repitió el procedimiento, y se revistió por pulverización la totalidad de la parte de estrangulamiento. A continuación, se dejó enfriar el tanque al aire. El grosor de la capa de película de revestimiento del material de barrera (b-1) era de 50 μm , y la capa de material de barrera se extendía en el intervalo de 25 mm circundando a la parte de estrangulamiento. La superficie del artículo conformado resultante era lisa. Se midieron la tasa de transmisión de combustible a través de la parte de estrangulamiento del tanque de combustible, y la resistencia al impacto del tanque de combustible. Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 3.

(5) Cantidad de permeación de combustible de la parte de estrangulamiento del tanque

Excepto por la parte de estrangulamiento, el artículo conformado, un tanque de 35 litros, se revistió con una película de polietileno 60 μm /papel de aluminio 12 μm /polietileno 60 μm , mediante laminación en caliente con planchado a 170°C. La película de revestimiento está destinada a prevenir la permeación de gasolina a través del área excepto por la parte de estrangulamiento del tanque. Se introdujeron 30 litros de gasolina modelo, combustible de ref. C (tolueno/isooctano = 50/50% en volumen), en el tanque a través de su boca (ésta sirvió como boca de soplado durante la producción del tanque mediante moldeo por soplado), y seguidamente se selló la boca con una cinta de aluminio (producto comercial Alumiseal de FP Kako, que es resistente a la permeación de gasolina a través del mismo, presentando una cantidad de permeación de gasolina de 0 g/20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$). El tanque con gasolina en su interior se dejó a 40°C y 65% de HR durante 3 meses. Se sometieron a ensayo de esta manera tres tanques de 35 litros del mismo tipo, y se obtuvo el cambio de peso de cada tanque entre antes y después del ensayo. La media de los datos obtenidos indica la cantidad de permeación de combustible a través de la parte de estrangulamiento del tanque.

(6) Ensayo de caída e impacto

Se introdujeron 30 litros de agua en el tanque del que la parte de estrangulamiento se había revestido con un material de barrera (B), y la boca del tanque se selló con una cinta de aluminio (producto comercial Alumiseal de FP Kako, que es resistente a la permeación de gasolina a través del mismo, presentando una cantidad de permeación de gasolina de 0 g·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$). Se dejó caer el tanque desde una altura de 10 m evitando que la parte de estrangulamiento colisionará con el suelo. Tras dejar caer el tanque de esta manera, se comprobó el estado de la parte de estrangulamiento del tanque.

• Resistencia al impacto:

- A: No se observan cambios en la película de revestimiento del material de barrera (B) en la parte de estrangulamiento.
- B: La película de revestimiento del material de barrera (B) en la parte de estrangulamiento se agrietó sólo ligeramente.
- C: La película de revestimiento de material de barrera (B) en la parte de estrangulamiento se agrietó y despegó parcialmente.
- D: La película de revestimiento de material de barrera (B) de la parte de estrangulamiento se agrietó y despegó sobre la misma.

Ejemplo 2

Se produjo un tanque de combustible de la misma manera que en el Ejemplo 1, del que, sin embargo, se revistió la parte de estrangulamiento con un material de barrera (B), (b-2). Este se sometió a ensayo y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 3.

ES 2 270 963 T3

Ejemplo 3

Se procesó el mismo tanque de combustible que en el Ejemplo 1 de la manera siguiente: se pulverizaron unos polvos de EMAA {Nucrel 0903HC de Mitsui DuPont Polychemical, con un contenido de ácido metacrílico (MAA) del 9% en peso y con una MFR de 5,7 g/10 minutos (a 210°C bajo una carga de 2.160 g)} sobre la parte de estrangulamiento del tanque, de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama como en el Ejemplo de referencia 4. El grosor de la capa de revestimiento era de 50 μm . La capa de revestimiento se extendió a una distancia de 20 mm circundante a la parte de estrangulamiento. A continuación, el mismo material de barrera (b-1) que en el Ejemplo se pulverizó sobre la parte de estrangulamiento revestida de esta manera, de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grosor del revestimiento de capa de barrera era de 50 μm . La capa de barrera se extendió a una distancia de 25 mm circundando a la parte de estrangulamiento. El tanque procesado de esta manera se sometió a ensayo y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 3.

Ejemplo 4

Se produjo un tanque de combustible de la misma manera que en el Ejemplo 1, del que, sin embargo, se revistió la parte de estrangulamiento con un material de barrera (B), (b-3). Este se sometió a ensayo y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se proporcionan los resultados del ensayo en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

Se produjo un tanque de combustible de la misma manera que en el Ejemplo 1, del que, sin embargo, la parte de estrangulamiento no se revistió con un material de barrera (B). Se midió la tasa de transmisión de combustible a través de la parte de estrangulamiento del tanque de combustible. Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 3.

TABLA 3

	Cantidad de permeación de gasolina	Ensayo de caída y de impacto
Ejemplo 1	<0,01 g/3 meses	B
Ejemplo 2	<0,01 g/3 meses	B
Ejemplo 3	<0,01 g/3 meses	A
Ejemplo 4	<0,01 g/3 meses	A
Ejemplo comparativo 3	0,06 g/3 meses	-

Ejemplo 5

Se alimentó una máquina de moldeo por inyección con polietileno que presentaba una MFR de 0,3 g/10 minutos (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g) y una densidad de 0,952, y se conformó en un artículo cilíndrico de una sola capa (fig. 3) con un diámetro interior de 63 mm, un diámetro exterior de 70 mm y una altura de 40 mm. El artículo resulta similar a un conector para tanques de combustible (en lo sucesivo en la presente memoria se hace referencia al mismo como artículo similar a un conector). Tal como en la fig. 4, el artículo similar a un conector 41 se instala en el cuerpo 42 de un tanque, y se conecta un tubo 43 en la cabeza del artículo similar a un conector 41.

Por otra parte, se formó una abertura con un diámetro de 50 mm a través del cuerpo del tanque multicapa de combustible producido en el Ejemplo 1 (se revistió la parte de estrangulamiento del tanque con un material de barrera pulverulento (b-1)). Tanto el área circundante a la abertura del tanque como el artículo similar a un conector producido en la presente invención se fusionaron con una placa de hierro caliente a 250°C durante 40 segundos, y se sellaron con calor bajo presión. De esta manera se produjo un tanque multicapa con un artículo similar a un conector instalado en el mismo.

La totalidad de la superficie exterior excepto la superficie superior de la cabeza (es decir, la superficie superior plana del anillo con un diámetro exterior de 70 mm y un diámetro interior de 63 mm) del artículo similar a un conector que se ha instalado en el tanque de combustible, se revistió con unos polvos de un material de barrera (b-1) que se habían molido de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1, de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. El grosor de la capa de barrera era de 50 μm .

Se midió la cantidad de permeación de gasolina a través del área del artículo similar a un conector instalado en el tanque de combustible. Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 4.

ES 2 270 963 T3

(7) Medición de la cantidad de permeación de gasolina a través del artículo similar a un conector

Se introdujeron 30 litros de gasolina modelo (tolueno/isooctano = 50/50% en volumen) en el tanque de combustible producido en la presente invención instalando en el mismo un artículo similar a un conector, a través de la boca (ésta sirvió como boca de soplado durante la producción del tanque mediante moldeo por soplado), y se selló a continuación la boca con una cinta de aluminio (producto comercial Alumiseal de FP Kako, que es resistente a la permeación de la gasolina a través del mismo, presentando una cantidad de permeación de gasolina de $0,20 \text{ g}\cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}$). A continuación, se instaló firmemente un disco de aluminio con un diámetro de 80 mm y un grosor de 0,5 mm en la superficie superior del artículo similar a un conector no revestido con el material de barrera pulverulento (b-1) mediante la utilización de un adhesivo epoxi. El tanque de combustible fabricado de esta manera con gasolina en su interior se mantuvo en un termohigrostató a prueba de explosiones (40°C, 65% de HR) durante 3 meses. Se sometieron a ensayo tres tanques de 35 litros del mismo tipo de la misma manera, y se calculó la media de los datos de cambio de peso (W) de los tanques antes y después del ensayo de almacenamiento.

Se prepararon tres tanques de control. Cada tanque de control se fabricó de manera que una abertura formada a través de su cuerpo se sellase por calor con una hoja multicapa (HDPE/resina adhesiva/EVOH/resina adhesiva/HDPE=2100/100/600/100/200 μm , para ello se utilizaron las mismas resinas que las utilizadas para preparar el tanque multicapa) pero no con el artículo similar a un conector. En éste, la capa de HDPE de 200 μm de la hoja sellada por calor se encontraba enfrente del cuerpo del tanque. Estos tanques de control con gasolina en su interior se mantuvieron en la misma cámara termohigrostató a prueba de explosiones (40°C, 65% de HR) durante 3 meses de la misma manera que en la presente invención. Se calculó la media de los datos de cambio de peso (w) de los tanques de control antes y después del ensayo de almacenamiento.

La cantidad de permeación de gasolina a través del conector se obtuvo mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Cantidad de permeación de gasolina a través del conector} = W - w$$

Ejemplo 6

Se produjo un tanque multicapa con un artículo similar a un conector instalado en el mismo de la misma manera que en el Ejemplo 5. En éste, sin embargo, la superficie externa, excepto la superficie superior de la cabeza del artículo similar a un conector instalado en el tanque, se revistió con un material de barrera (B) de la manera siguiente: en primer lugar, se pulverizó con unos polvos de EMAA {Nucrel 0903HC de Mitsui DuPont Polychemical, con un contenido de ácido metacrílico (MAA) del 9% en peso y con una MFR de 5,7 g/10 minutos (a 210°C bajo una carga de 2.160 g), se molieron de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1} de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama. El grosor de la capa de revestimiento era de 50 μm . A continuación, la totalidad de la superficie externa, excepto la superficie superior de la cabeza (es decir, la superficie superior plana del anillo con un diámetro exterior de 70 mm y un diámetro interior de 63 mm) del artículo similar a un conector revestido con EMAA de esta manera instalado en el tanque se revistió adicionalmente con unos polvos de un material de barrera (b-1) que se había molido de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1, de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama, de tal manera que la capa subyacente de EMAA no quedará expuesta al exterior. La cantidad de permeación de gasolina a través del área del artículo similar a un conector instalado en el tanque de combustible, en el que el artículo similar a un conector se revistió con el material de barrera (b-1) y con EMAA, se midió de la misma manera que en el Ejemplo 5. Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 4

Se midió la cantidad de permeación de gasolina a través del área del artículo similar a un conector instalado en el tanque de combustible de la misma manera que en el Ejemplo 5. En el presente ejemplo, sin embargo, el artículo similar a un conector no se revistió con el material de barrera (B). Los datos obtenidos se proporcionan en la Tabla 4.

TABLA 4

	Cantidad de permeación de gasolina
Ejemplo 5	<0,01 g/3 meses
Ejemplo 6	<0,01 g/3 meses
Ejemplo comparativo 4	6,3 g/3 meses

Efecto de la invención

De acuerdo con el procedimiento para la producción de artículos conformados de la invención, resulta posible revestir un sustrato de poliolefina de una forma compleja con un material de barrera, no requiriendo ningún tratamiento complicado de imprimación. Por ejemplo, la invención proporciona artículos conformados multicapa que comprenden una poliolefina y un material de barrera, y se retarda con efectividad la permeación de la gasolina a través de los artículos. En particular, de acuerdo con la invención, incluso formas complejas pueden tratarse fácilmente para que presenten propiedades de barrera. Por consiguiente, los artículos conformados de la invención resultan favorables como componentes para recipientes de combustible y tanques de combustible para automóviles, etc.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 270 963 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Recipiente multicapa de combustible que comprende una capa intermedia de una resina de barrera (D) y capas interna y externa de una poliolefina (A), de la que la parte que presenta propiedades de barrera pobres está revestida con un material de barrera (B) mediante la aplicación a dicha parte de unos polvos del material de barrera (B), tras fundirlos, de acuerdo con un procedimiento de revestimiento por pulverización a llama.
- 10 2. Recipiente multicapa de combustible según la reivindicación 1, en el que la parte que presenta propiedades de barrera pobres es por lo menos una parte seleccionada de entre el grupo constituido por la cara cortante de la parte de estrangulamiento de un recipiente de moldeo por soplado de coextrusión, la cara cortante de la parte de sellado por calor de un recipiente termoformado por coextrusión, la cara cortante de una abertura formada a través del cuerpo del recipiente, las áreas de esquina o convexas del recipiente, y un componente para el recipiente.
- 15 3. Recipiente multicapa de combustible según la reivindicación 1 ó 2, que es un recipiente de combustible de moldeo por soplado de coextrusión.
- 20 4. Recipiente multicapa de combustible según la reivindicación 1 ó 2, que es un recipiente de combustible termoformado por coextrusión.
- 25 5. Recipiente multicapa de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliolefina (A) es un polietileno de alta densidad.
- 30 6. Recipiente multicapa de combustible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de barrera (B) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que presenta un contenido de etileno de 5% a 60% molar y un grado de saponificación de por lo menos 85%.

30

35

40

45

50

55

60

65

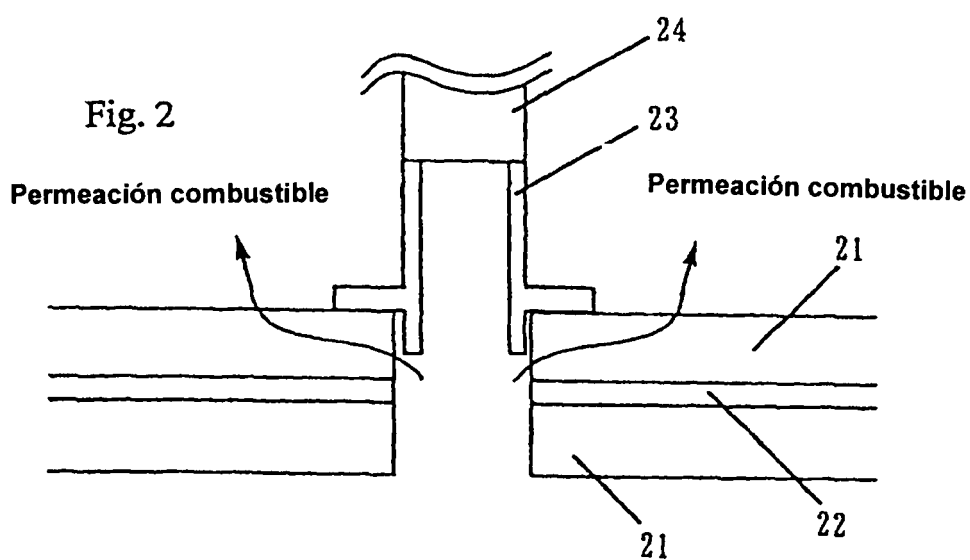
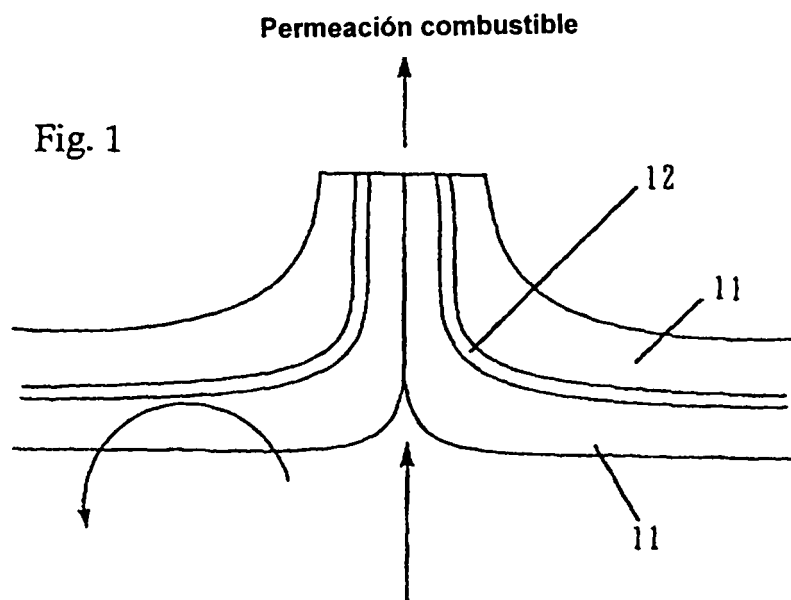


Fig. 3

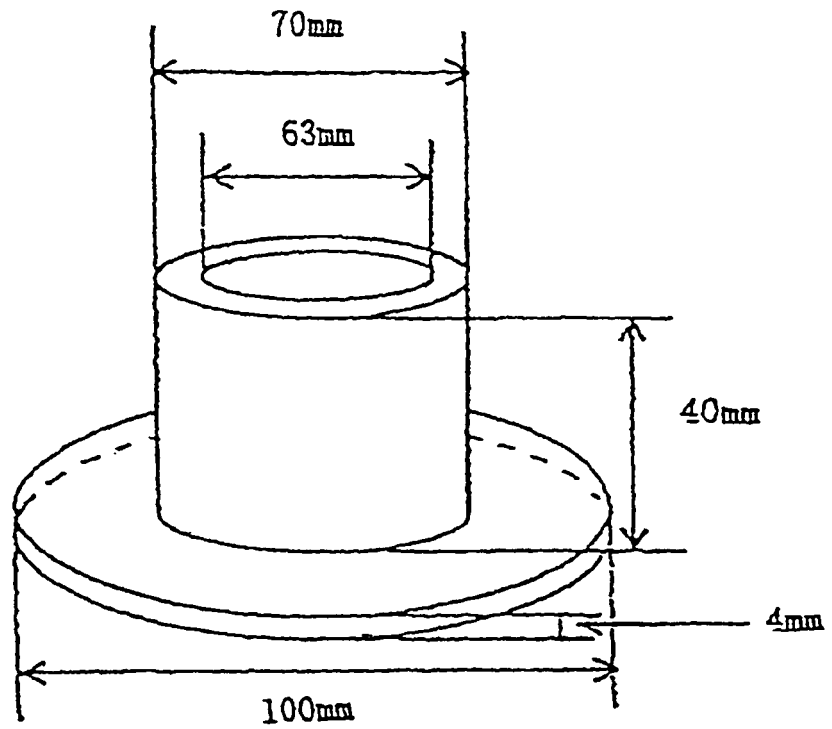


Fig. 4

