



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0517546-1 B1

(22) Data do Depósito: 10/08/2005

(45) Data de Concessão: 17/11/2015
(RPI 2341)



(54) Título: COMPOSTO DE CAMADAS MÚLTIPLAS COM CAMADA EVOH E CAMADA PROTETORA

(51) Int.Cl.: B32B 27/08; B32B 27/34; F16L 11/04; C08L 77/08; C09J 177/08; C08G 69/26; B60K 15/01

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2004 DE 10 2004 048 776.6

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): DR. GUIDO SCHMITZ, HARALD HÄGER, DR. HANS RIES

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSTO DE CAMADAS MÚLTIPLAS COM CAMADA EVOH E CAMADA PROTETORA"**.

[001] A presente invenção se refere a um composto de camadas múltiplas, que possui uma camada isoladora consistindo em um copolímero de etileno-vinilálcool (EVOH), bem como de uma camada protetora de um material isolador contra álcoois, selecionado dentre um fluoropolímero e uma poliolefina.

[002] No desenvolvimento de compostos de camadas múltiplas, por exemplo aqueles empregados como tubo para conduzir produtos líquidos ou gasosos em veículos automóveis, as massas de moldagem empregadas precisam apresentar uma estabilidade química suficiente em relação aos produtos conduzidos, e os tubos precisam estar à altura de todos os requisitos mecânicos mesmo após solicitação de longa duração por combustíveis, óleos ou influência de temperaturas. Além da exigência de uma suficiente estabilidade aos combustíveis, é exigido pela indústria automobilística um efeito de vedação melhorado das tubulações de combustível, a fim de reduzir a emissão de hidrocarbonetos no meio ambiente. Isto levou ao desenvolvimento de sistemas de tubos de camadas múltiplas, nos quais, por exemplo, é empregado EVOH como material de camada de vedação. Sistemas correspondentes são descritos, por exemplo, nas patentes US 5 038 883, US 5 076 329 e no pedido EP-A-1 216 826. No entanto, estes tubos conhecidos apresentam o inconveniente que o efeito de vedação em relação ao álcool não é suficiente e que a camada interna não tem vedação suficiente em relação a água que, com o tempo, alcança a camada EVOH piorando ainda mais o efeito de vedação em relação ao álcool.

[003] Para solucionar este problema, o pedido EP-A-0 599 445 sugere introduzir uma camada de fluoropolímero como camada de fun-

do. As camadas de fluorpolímero e EVOH são ligadas entre si por um promotor de aderência. Como promotores de aderência são descritos copolímeros de etileno-acrilésteres, copolímeros de etileno-acetato de vinila, poliolefinas portando grupos epóxi e copolímeros de enxerto de fluoreto de vinilideno e metilmetacrilato. Mas não foi provado se com isso é efetivamente conseguida uma aderência, muito menos de uma aderência de cunho permanente. Com base nas partes integrantes publicadas, que são parcialmente solúveis em combustíveis, estes promotores de aderência apresentam insuficiente estabilidade a combustíveis bem como insuficiente estabilidade dimensional ao calor.

[004] Além disso, em virtude dos dados muito gerais, neste ponto o técnico não pode reproduzir, sem mais, os ensinamentos do pedido EP-A-0 559 445.

[005] Como variação disso, uma camada interna de poliolefina também está em condições de melhorar o efeito de vedação em relação ao álcool e particularmente proteger o EVOH contra água. Aqui, porém, também existe o problema que é necessário alcançar uma aderência suficiente.

[006] Em virtude disto, apresentou-se a tarefa de desenvolver um promotor de aderência que proporcione uma boa aderência entre EVOH de um lado e fluorpolímero ou poliolefina, de outro. Além disso, a tarefa consistiu em proporcionar uma aderência que não fosse influenciada pelo contato com combustíveis. Ademais, a aderência deveria se manter de maneira satisfatória

[007] durante o tempo de uso do composto. No todo era ambicionada uma solução técnica, a mais simples possível.

[008] Estas tarefas foram solucionadas por um composto de camadas múltiplas, que contém as seguintes camadas:

(I) uma camada interna I, selecionada dentre uma massa de moldagem de fluorpolímero eventualmente modificada na

aderência e eventualmente uma massa de moldagem de poliolefina modificada na aderência;

(II) uma camada promotora de aderência II, que contém a seguinte composição:

(a) 0 a 80 partes em peso, de preferência 1 a 60 partes em peso e particularmente preferido 3 a 40 partes em peso de um copolímero de enxerto que é preparado com emprego dos seguintes monômeros:

- 0,5 a 25% em peso, calculado com base no copolímero de enxerto, de uma poliamina com pelo menos 4, de preferência pelo menos 8 e particularmente preferido pelo menos 11 átomos de nitrogênio e peso molecular numérico médio M_n de, de preferência pelo menos 11 átomos de carbono e peso molecular numérico médio M_n de preferência pelo menos 146 g/mol, particularmente preferido pelo menos 500 g/mol e muito particularmente preferido de pelo menos 800 g/mol, bem como

- monômeros formadores de poliamida, selecionados dentre lactamas, ácidos ω -aminocarboxílicos e/ou combinações equimolares de diamina e ácido dicarboxílico;

(b) 0 a 100 partes em peso, de preferência 10 a 75 partes em peso e particularmente preferido 25 a 65 partes em peso de poliamida,

(c) 0 a 85 partes em peso, de preferência 5 a 75 partes em peso, de modo particularmente preferido 20 a 65 partes em peso, especialmente preferido 20 a 55 partes em peso de um polímero, selecionado dentre fluorpolímeros e poliolefinas,

[009] sendo que a soma das partes em peso de (a), (b) e (c) perfaz 100

[0010] e em que adicionalmente

- na soma dos componentes (a) e (b) pelo menos 20 partes

em peso, de preferência pelo menos 40 partes em peso e de modo particularmente preferido pelo menos 60 partes em peso consistem de unidades monoméricas, que derivam de caprolactama e/ou da combinação de hexametenodiamina/ácido adípico, hexametenodiamina/ácido subérico, hexametenodiamina/ácido sebácico, hexametenodiamina/diácido dodecanóico, hexametenodiamina/ isoftálico ou hexametenodiamina/ácido tereftálico e

(d) no máximo 50 partes em peso, de preferência no máximo 30 partes em peso e de modo particularmente preferido no máximo 20 partes em peso de aditivos, selecionados dentre borracha formador de resiliência e/ou adjuvantes ou aditivos usuais;

(III) uma camada (III) de uma massa de moldagem EVOH.

[0011] A composição de camadas múltiplas é, de modo geral, um tubo ou um corpo oco.

[0012] O fluorpolímero empregado para a camada I pode ser, por exemplo, um fluoreto de polivinilideno (PVDF), um copolímero de etileno-tetrafluoretileno (ETFE), um ETFE modificado por meio de um terceiro componente, tal como, propeno, hexafluorpropeno, fluoreto de vinila ou fluoreto de vinilideno (por exemplo EFEP), um copolímero de etileno-clorotrifluoretileno (E-CTFE), um policlorotrifluoretileno (PCTFE), um copolímero de tetrafluoretileno-hexafluorpropeno-cloreto de vinilideno (THV), um copolímero tetrafluoretileno-hexafluorpropeno (FEP) ou um copolímero tetrafluoretileno-perfluoralquil vinil éter (PFA).

[0013] Quando o próprio promotor de aderência da camada II, não contiver fluorpolímero em quantidade suficiente, então o fluorpolímero da camada I é de preferência modificado na aderência, isto é, estão presentes grupos funcionais que podem reagir com grupos amina do promotor de aderência e assim possibilitam uma ligação de fase. Uma tal modificação de aderência, em geral, é possível de duas maneiras:

- ou o fluorpolímero contém grupos funcionais embutidos,

por exemplo grupos de anidrido de ácido ou grupos carbonato como descrito nas patentes US 5 576 106, US-A-2003148125, USA-A-2003035914, US-A 2002104575, JP-A-10311461, EP-A-0 726 293, EP-A-0 992 518 ou WO 9728394;

- ou a massa de moldagem do fluorpolímero contém um polímero miscível com o fluorpolímero ou pelo menos um polímero compatível, que contém grupos funcionais. Tais sistemas são descritos, por exemplo, no EP-A-0 637 511 ou na equivalente US 5 510 160, bem como no EP-A-0 673 762 ou na equivalente US 5 554 426, às quais se faz particular referência. O fluorpolímero modificado da EP-A-0 673 762 consiste em

- 97,5 a 50% em peso, de preferência 97,5% a 80% em peso e de modo particularmente preferido 96 a 90% em peso de PVDF bem como

- 2,5 a 50% em peso, de preferência 2,5 a 20% em peso e de modo particularmente preferido 4 a 10% em peso de um polímero de acrilato contendo pelo menos os seguintes componentes:

- (i) 14 a 85% em peso dos elementos de composição éster
- (ii) 0 a 75% em peso dos elementos de composição imida,
- (iii) 0 a 15% em peso do elemento de composição ácido carboxílico, e
- (iv) 7 a 20% em peso dos elementos de composição anidrido do ácido carboxílico.

[0014] Com referência a maiores detalhes, faz-se menção específica à literatura mencionada, cujo conteúdo deve pertencer ao presente pedido.

[0015] A poliolefina usada como alternativa para a camada I pode ser, em primeira linha, um polietileno, particularmente um polietileno

de alta densidade (HDPE) ou um polipropileno isostático. O polipropileno pode, aqui, ser um homo- ou copolímero, por exemplo, com etileno ou 1-buteno como comonômero, sendo que podem ser empregados polímeros aleatórios como também copolímeros em bloco. Além disso, o polipropileno pode também ser modificado na resiliência por exemplo, de acordo com o estado da técnica, por meio de borracha etileno-propileno (EPM) ou EPDM.

[0016] Também a poliolefina da camada I, quando o próprio promotor de aderência da seção II, não contém poliolefina em quantidade suficiente, é de preferência modificada na aderência no sentido de estarem presentes grupos funcionais capazes de reagir com grupos amina do promotor de aderência. Grupos funcionais apropriados são, em primeira linha, grupos carboxila, grupos de anidrido do ácido carboxílico, grupos de carbonato, grupos de acilactamas, grupos de oxazolina, grupos de oxazinas, grupos de oxazinonas, grupos de carbodiimidas ou grupos de epóxido.

[0017] Os grupos funcionais, de acordo com o estado da técnica, são convertidos com compostos funcionais olefinicamente insaturados como por exemplo ácido acrílico, ácido maléico, ácido fumárico, monobutiléster do ácido maléico, anidrido do ácido maléico, anidrido do ácido acônito, anidrido do ácido itacônico ou oxazolina de vinila, em geral via radicais livres e/ou térmica, enxertados na cadeia da poliolefina ou são incorporados na cadeia principal com as olefinas por copolimerização via radicais livres dos compostos funcionais olefinicamente insaturados.

[0018] No copolímero de enxerto do componente (II)(a), a concentração do grupo amina situa-se, de preferência, na faixa de 100 a 2.500 mmol/kg.

[0019] Como poliamina podem ser empregadas, por exemplo, as seguintes classes de substâncias:

- polivinilaminas (Römpp Chemie Lexikon, 9ª. edição, volume 6, página 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);

- poliaminas, que são preparadas de policetonas alternantes (DE-OS 196 54 058);

- dendrímeros como por exemplo $((\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2)_2$ (DE-A-196 54 179) outris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]-etil]-1,2-etanodiamina, 3,15-bis(2-aminoetil)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]etil]-9-[2-[bis[2-bis(2-aminoetil)amino]etilamino]etil]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamina (J. M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 –1004);

- polietilenoiminas lineares que podem ser preparadas pela polimerização de 4,5-dihidro-1,3-oxazois e subsequente hidrólise (Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

- polietilenoiminas ramificadas obteníveis pela polimerização de aziridinas (Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987)e que, via de regra, possuem a seguinte distribuição de grupos amina: 25 a 46% de grupos amina primários, 30 a 45% de grupos amina secundários e 16 a 40% de grupos amina terciários.

[0020] A poliamina possui, no caso preferido, um peso molecular numérico médio M_n de no máximo 20 000 g/mol, de modo particularmente preferido de no máximo 10 000 g/mol e muito especialmente preferido de no máximo 5 000 g/mol.

[0021] Lactamas ou ácidos ω -aminocarboxílicos que são empregados como monômeros formadores de poliamida, contêm 4 a 19 e particularmente 6 a 12 átomos de carbono. De modo particularmente preferido são empregados ϵ -caprolactama, ácido ϵ -aminocaprílico, caprilactama, ácido ω -amino caprílico, lauril-lactama, ácido ω -

amidodecanóico e/ou ácido ω -aminoundecanóico.

[0022] Combinações de diamina e ácido dicarboxílico são por exemplo hexametenodiamina/ácido adípico, hexametenodiamina/ácido dodecanóico, octametenodiamina/ácido sebácico, decametenodiamina/ácido sebácico, decametenodiamina/ácido dodecanóico, dodecametenodiamina/ácido dodecanóico e dodecametenodiamina/ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico.

[0023] Além dessas, podem também ser empregadas todas as outras combinações como decametenodiamina/ácido dodecanóico/ácido tereftálico, hexametenodiamina/ácido adípico/ácido tereftálico, hexametenodiamina/ácido adípico/caprolactama, decametenodiamina/ácido dodecanóico/w-ácido amino decanóico decandecametenodiamina/ácido dodecanóico laurilactama decametenodiamina/ácido tereftálico/lauril-lactama ou dodecametenodiamina/ 2,6 dodecametenodiamina/ácido 2,6-naftalenodicarboxílico/lauril-actama.

[0024] Em uma forma de execução preferida, o copolímero de enxerto é preparado adicionalmente usando um ácido oligocarboxílico que é selecionado dentre 0,015 a cerca de 3% em mol de ácido dicarboxílico e 0,01 a cerca de 1,2% em mol de ácido tricarboxílico, de cada vez em relação à soma dos demais monômeros formadores de poliamida. Nesta referência, na combinação dos equivalentes de diamina e ácido dicarboxílico, cada um destes monômeros é analisado individualmente. Desta forma os monômeros formadores de poliamida apresentam ligeiro excesso de grupos carboxila. Empregando-se ácido dicarboxílico adicionam-se, de preferência, 0,03 a 2,2% em mol, de modo particularmente preferido 0,05 a 1,5% em mol, de modo muito particularmente preferido 0,1 a 1% em mol e de especialmente de 0,15 a 0,65% em mol; empregando-se um ácido tricarboxílico usa-se de preferência 0,02 a 0,9% em mol, de modo particularmente preferido 0,025 a 0,6% em mol, de modo muito particularmente preferido 0,03 a 0,4%

em mol e especialmente 0,04 a 0,25% em mol. Com o emprego em conjunto com ácido oligocarboxílico, a estabilidade do solvente e do combustível é consideravelmente melhorada, particularmente a estabilidade à hidrólise e ao álcool, e a estabilidade à ruptura por pressão mas também o comportamento de intumescimento e, relacionado a isto, a estabilidade dimensional bem como o efeito de vedação contra difusão.

[0025] Como ácido oligocarboxílico pode ser empregado aleatoriamente qualquer ácido di- ou tricarboxílico com 6 a 24 átomos de carbono, por exemplo ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaínico, ácido sebácico, ácido dodecanóico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido trimesínico e/ou ácido trimelítico.

[0026] Adicionalmente, se desejado, podem ser adicionados ácidos monocarboxílicos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralquílicos e/ou alquilaril substituídos com 3 a 50 átomos de carbono como por exemplo ácido laurílico, ácidos graxos insaturados, ácido acrílico ou ácido benzóico como regulador. Com estes reguladores pode ser diminuída a concentração de grupos amina, sem modificar a forma molecular. Deste modo podem ser introduzidos adicionalmente grupos funcionais como ligações duplas ou ligações triplas, etc. No entanto, é desejado que o polímero de enxerto possua uma fração substancial de grupos amina. Particularmente preferida é a concentração de grupos amino do copolímero de enxerto na faixa de 150 a 1 500 mmol/kg, particularmente preferido na faixa de 250 a 1 300 mmol/kg e muito particularmente preferido na faixa de 300 a 1 100 mmol/kg. Sob grupos amino entende-se, aqui e a seguir, não somente grupos amino terminais, mas também funções amina secundárias ou terciárias da poliamina eventualmente presentes.

[0027] A preparação destes polímeros de enxerto é descrita em

maiores detalhes na patente EP-A-1 065 048.

[0028] A poliamida dos componentes (II)(b), de preferência, compreende PA6, PA66, PA6/66, PA68, PA610, PA612, poliamidas derivadas de hexametilenodiamina junto com ácido isoftálico e/ou ácido tereftálico, copoliamidas à base destes tipos, ou misturas das mesmas.

[0029] PA6/66 é um copolicondensado partindo dos monômeros caprolactama, hexametilenodiamina e ácido adípico.

[0030] Como fluorpolímero bem como poliolefina que podem estar opcionalmente presentes como parte integrante do componente (II)(c), podem ser empregados os mesmos compostos como para a camada I. Aqui se aplica que, quando a camada I consiste em uma massa de moldagem de fluorpolímero, o componente (II)(c) pode conter igualmente um fluorpolímero, de preferência do mesmo tipo, enquanto o uso de uma poliolefina no componente (II)(c) neste caso não melhora a aderência de camada.

[0031] De modo análogo, o componente (II)(c) - quando a camada I consiste em uma massa de moldagem de poliolefina - pode conter igualmente uma poliolefina, de preferência do mesmo tipo, enquanto o uso de um fluorpolímero no componente (II)(c), neste caso, não melhora a aderência da camada.

[0032] O fluorpolímero ou a poliolefina contidos opcionalmente no componente (II)(c) são de preferência modificados na aderência, de preferência como descrito acima. Neste caso pode-se prescindir de uma modificação na aderência da massa de moldagem da camada I.

[0033] Como adjuvantes ou aditivos dos componentes (II)(d) podem ser empregados, por exemplo, plastificantes, agentes, ignífugos, estabilizadores, adjuvantes de processamento, silicatos em camada, pigmentos, agentes de nucleação ou semelhantes.

[0034] EVOH é há muito conhecido. É um copolímero de etileno e vinilálcool e é, as vezes, também denominado EVAL. O teor de etileno,

via de regra, é de 25 a 60% em mol e particularmente 28 a 45% em mol. Inúmeros tipos são obteníveis no comércio. Faz-se referência, por exemplo, ao artigo "Introduction to Kuraray EVAL[®] Resins", versão 1.2/9810 da firma Kuraray EVAL Europa.

[0035] No composto de acordo com a invenção, além das camadas I a III podem existir ainda outras camadas, por exemplo, em uma camada ligada à camada III através de um promotor de aderência apropriado (camada IV) ligada à camada V de uma massa de moldagem de poliamida ou massa de moldagem de poliolefina. Promotores de aderência aqui apropriados são os do estado da técnica. A esta camada de poliamida ou de poliolefina pode ser adicionado ainda um revestimento de borracha ou de elastômeros termoplásticos. Do mesmo modo, à camada interna I pode ser adicionada uma outra camada mais interna de fluorpolímero ou de poliolefina.

[0036] Em uma modalidade de execução o composto de camadas múltiplas contém adicionalmente uma camada regenerada. Na produção dos compostos da presente invenção ocorrem sempre novas perdas, por exemplo do processo de iniciação da instalação de extrusão ou em forma de gotas nas formas de moldagem a sopro-extrusão, ou também na confecção de tubos. Uma camada regenerada destas perdas é colocada entre duas outras camadas, de modo que uma eventual fragilidade da mistura do regenerado seja compensada o mais largamente possível.

[0037] No composto de camadas múltiplas de acordo com a invenção, trata-se, por exemplo, de um tubo, um orifício de enchimento ou de um recipiente, particularmente para condução ou reservatório de líquidos ou gases. Um tubo deste tipo pode ser fabricado reto ou em forma ondulada ou somente ondulado em secções. Tubos ondulados são estado da técnica (por exemplo, US 5 460 771), o que dispensa outros esclarecimentos. Finalidades importantes do uso de tais com-

postos de camadas múltiplas são o uso como dutos de combustíveis, como orifícios de enchimento de tanques, como linha de vapor (isto é, dutos nos quais são conduzidos vapores de combustíveis, por exemplo tubulações de ventilação), como dutos para estações de abastecimento, como dutos de líquidos de arrefecimento, como dutos para instalações de ar condicionado ou como reservatórios de combustível como por exemplo uma bombona ou um tanque.

[0038] No uso do composto de camadas múltiplas de acordo com a invenção para condução ou reserva de líquidos combustíveis, gases ou pós como por exemplo combustíveis ou vapores de combustíveis, recomenda-se equipar uma das camadas pertencentes ao composto ou prover uma camada interna adicional com condutividade elétrica. Isto pode ser feito com ligação de um suplemento eletricamente condutivo de acordo com todos os métodos do estado da técnica. Como suplemento condutivo podem ser empregados fuligem condutora, paletas metálicas, pó de metal, esferas de vidro metalizadas, fibras de vidro metalizadas (por exemplo, de aço inoxidável), limalhas metalizadas, fibras de carvão (também metalizadas), polímeros intrinsecamente condutivos ou fibrilas de grafite. Também podem ser empregadas misturas de diferentes suplementos condutivos.

[0039] No caso preferido a camada eletricamente condutora encontra-se em contato direto com o meio condutor ou reservatório e possui uma resistência superficial de no máximo $10^9 \Omega/\text{quadrado}$ e de preferência no máximo $10^6 \Omega/\text{quadrado}$. O método de medição para determinação da resistência de tubos de camadas múltiplas é explicado na SAE J 2260 (novembro de 1996, parágrafo 7.9).

[0040] A fabricação do composto de camadas múltiplas pode ser efetuada em duas ou mais etapas, por exemplo, por processo de etapa única via moldagem por injeção de componentes múltiplos, a coextrusão, a moldagem a sopro-coextrusão (por exemplo também molda-

gem por sopro-3D, extrusão por mangueira em meia forma aberta, manipulação de mangueira-3D, formas de sopro e sucção, formas de sopro e sucção-3D, formas de sopro seqüenciais) ou por meio de processos de etapas múltiplas, como por exemplo, revestimento.

[0041] A invenção é esclarecida nos exemplos que seguem,.

[0042] Nos exemplos foram empregadas as seguintes massas de moldagem:

Camada interna (camada I)

Fluorpolímero I: Mistura de acordo com EP-A-O 673 762, de 95% em peso de um PVDF usual no comércio e 5% em peso de uma poliglutarimida, constituída pelos seguintes componentes:

57% em peso derivado de metilmetacrilato,

30% em peso do tipo N-metilglutarimida,

3% em peso derivado do ácido metacrílico e

10% em peso do tipo anidrido de glutarano

(preparado pela reação de metilmetacrilato com uma solução aquosa de metilamina na massa fundida),

Fluorpolímero 2: Industries Ltd., Japão, um EFEP modificado NEOFLON® RP 5000 da firma Daikin

Fluorpolímero 3: Industries Ltd., Japão, um EFEP modificado ajustado em eletricamente condutivo NEOFLON® RP 5000 AS da firma Daikin

Poliiolefina 1: da DSM Deuschland GmbH STAMYLAN® P 83 MF 10, um copolímero PP

Poliiolefina 2: Deuschland GmbH.A 6013, um PF-HD da DSM

Promotor de aderência (camada II bem como IV)

[0043] Preparação do copolímero de enxerto:

9,5 kg de lauril-lactama foram fundidos em uma caldeira de aquecimento de 180°C a 210°C e transferidos para uma caldeira de

policondensação resistente à pressão; a seguir foram adicionados 475 g de água e 0,54 g de ácido hipofosfórico. A dissociação da lactama foi efetuada a 280°C sob a própria pressão, que se forma; a seguir a pressão foi atenuada no decorrer de 3 horas para pressão de vapor d'água residual de 500 KPa (5 bar) e foram adicionados 500 g de polietilenimina (LUPASOL G 100 da BASF AG, Ludwigshafen) bem como 15 g de diácido dodecanóico. Ambos os componentes foram incorporados sob pressão própria que se forma; a seguir a tensão foi atenuada para pressão atmosférica e, então foi conduzido nitrogênio sobre a fusão, durante 2 horas a 280° C. A massa fundida clara foi retirada sob forma de filamento por uma bomba de fusão, resfriada em banho-maria e a seguir granulada.

HV 1: 12,6 kg de um PA6 (ULTRAMID® B4 da BASF AG.), 22,82 kg de fluorpolímero 2 e 5,0 kg do polímero de enxerto em um amassador helicoidal duplo ZE 25 33 D da firma Berstorff a 270° C e 150 rpm bem como numa passagem de massa fundida de 10 kg/h, foram misturados, prensados em filamentos e granulados.

HV 2: um PA6 (ULTRAMID® B4 da BASF AG)

HV 3: como HV 1, com a diferença que o fluorpolímero 2 foi substituído por polipropileno enxertado tamponado com anidrido do ácido maléico (ADMER® QB 520 E da Mitsui Chemicals Inc., Japão)

HV 4: como HV 1, com a diferença que o fluorpolímero 2 foi substituído por polietileno enxertado com anidrido do ácido maléico (ADMER® NF 408 E da Mitsui Chemicals Inc., Japão)

HV 5: Com auxílio de um extrusor helicoidal duplo Berstorff ZE 25 foi preparado a 280° C uma mistura íntima de 35,3% em peso de VESTAMID® D22 (PA 612 da Degussa AG), 48,1% em peso de ULTRAMID® B5W (um PA6 da BASF AG), 10,7% em peso do polímero de enxerto bem como 5,4% em peso de EXXELOR® VA 1803 (borracha de etileno-propileno funcionalizado com anidrido do ácido

maléico, da firma EXXON), extrusada como filamento, granulada e seca.

Camada EVOH (Camada III): EVAL® F101, um EVOH da firma Kuraray com 32% em mol de etileno

Camada externa (Camada V):

PA12: uma poliamida plastificante modificadora da resiliência, plastificada, da Degussa AG (VESTAMID® X7293)

Poliiolefina 2: como acima.

Exemplos 1 a 5:

[0044] Sobre uma instalação em 5 camadas, equipadas com dois extrusores 45 e três extrusores 30, foram fabricados tubos nas medidas 8 x 1 mm com velocidade de extrusão de cerca de 12 m/min.

x	Camada interna = Camada I	Camada II	Camada III	Camada IV	Camada V
	0,1 mm fluorpolímero 1	0,2 mm HV 2	0,1 mm EVOH	0,2 mm HV 5	0,4 mm PA 12
	0,1 mm fluorpolímero 2	0,2 mm HV 1	0,1 mm EVOH	0,2 mm HV 5	0,4 mm PA 12
	0,1 mm fluorpolímero 3	0,2 mm HV 1	0,1 mm EVOH	0,2 mm HV 5	0,4 mm PA 12
	0,1 mm poliolefina 1	0,2 mm HV 3	0,1 mm EVOH	0,2 mm HV 5	0,4 mm PA 12
	0,1 mm poliolefina 2	0,2 mm HV 4	0,1 mm EVOH	0,2 mm HV 4	0,4 mm poliole- fina 2

Caracterização dos Tubos:

[0045] Nos tubos dos Exemplos 1 a 5 a aderência entre a camada interna de fluorpolímero ou de poliolefina e a camada EVOH, tanto após extrusão recente como também após armazenamento de combustível (armazenamento interno em contato com CM 15, um combustível de teste de 42,5%/volume de isooctano, 42,5%/volume de tolueno e 15% em volume de metanol, a 80°C, com troca semanal de combustível, 1000 h) foi tão forte que naquele ponto não foi possível uma se-

paração do composto.

[0046] A cota de ruptura de acordo com o teste de resiliência a frio a -40°C segundo SAE J 2260, em todos os tubos, foi de cada vez, 0/10 tanto após extrusão recente como também após armazenamento de combustível (armazenamento interno em contato com CM 15 a 80°C com troca semanal de combustível, 1000 h).

REIVINDICAÇÕES

1. Composto de camadas múltiplas, caracterizado pelo fato de que contém as seguintes camadas:

(I) uma camada interna (I), selecionada dentre uma massa de moldagem de fluorpolímero e, eventualmente, uma massa de moldagem de poliolefina;

(II) uma camada promotora de aderência (II), que contém a seguinte composição:

(a) 0 a 80 partes em peso de um enxerto de copolímero, que é preparado com emprego dos seguintes monômeros:

- 0,5 a 25% em peso, com relação ao copolímero de enxerto, de uma poliamina com pelo menos 4 átomos de nitrogênio bem como

- monômeros formadores de poliamida, selecionados dentre lactamas, ácidos ω -aminocarboxílicos e/ou combinações equimolares de diamina e ácido dicarboxílico;

(b) 0 a 100 partes em peso de poliamida,

(c) 0 a 85 partes em peso de um polímero, selecionado dentre fluorpolímeros e poliolefinas,

sendo que a soma das partes em peso de (a), (b) e (c) perfaz 100,

e sendo que adicionalmente

- na soma dos componentes (a) e (b) pelo menos 20 partes em peso consistem em unidades monômeras, que derivam de caprolactama e/ou da combinação de hexametilenodiamina/ácido adípico, hexametilenodiamina/ácido subérico, hexametilenodiamina/ácido sebácico, hexametilenodiamina/diácido dodecanóico, hexametilenodiamina/isoftálico ou hexametilenodiamina/ácido tereftálico, e

(d) no máximo 50 partes em peso de aditivos, selecionados dentre borracha amortecedora de impacto e/ou adjuvantes ou

substâncias aditivas usuais;

(III) uma camada (III) de uma massa de moldagem EVOH.

2. Composto de camadas múltiplas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de conter:

- de 1 a 60 partes em peso do componente (II)(a) e/ou
- de 10 a 75 partes em peso do componente (II)(b).

3. Composto de camadas múltiplas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de conter:

- de 3 a 40 partes em peso do componente (II)(a) e/ou
- de 25 a 65 partes em peso do componente (II)(b).

4. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de conter de 5 a 75 partes em peso do componente (II)(c).

5. Composto de camadas múltiplas, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de conter de 10 a 65 partes em peso do componentes (II)(c).

6. Composto de camadas múltiplas, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de conter de 20 a 55 partes em peso do componente (II)(c).

7. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o fluoropolímero é selecionado do grupo consistindo em PVDF, ETFE, modificado por meio de um terceiro componente, E-CTFE, PCTFE, THV, FEP e PFA

8. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de se empregar polietileno ou polipropileno isostático como poliolefina.

9. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o fluoropolímero ou a poliolefinas são modificadas na aderência.

10. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a poliamida do componente (II)(b) compreende PA6, PA66, PA6/66, PA68, PA610, PA612, uma poliamida derivada de hexametilenodiamina junto com ácido isoftálico e/ou ácido tereftálico, ou misturas dos mesmos.

11. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de possuir adicionalmente uma camada de massa de moldagem de poliamida ou uma massa de moldagem de poliolefina ligada à camada III por meio de um promotor de aderência apropriado.

12. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser um tubo ou um corpo oco.

13. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de ser um tubo que é total ou parcialmente ondulado.

14. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de ser um duto para condução de combustível, um duto para líquidos de freio, um duto de líquidos de arrefecimento, um duto para líquidos hidráulicos, um duto para estação de abastecimento, um duto para instalação de ar condicionado, um duto para vapores, um recipiente, ou um orifício de enchimento.

15. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que uma das camadas pertencentes ao composto ou uma camada interna adicional é provida com condutividade elétrica.

16. Composto de camadas múltiplas, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que é

fabricado por meio de coextensão, revestimento, injeção de componentes múltiplos ou moldagem a sopro coextensão.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTO DE CAMADAS MÚLTIPLAS COM CAMADA EVOH E CAMADA PROTETORA"**.

A presente invenção se refere a um composto de camadas múltiplas contendo as seguintes etapas: uma camada interna (I) selecionada dentre uma massa de moldagem de fluorpolímero e uma massa de moldagem de poliolefina; (II) uma camada promotora de aderência (II), com a seguinte composição: (a) 0 a 80 partes em peso de um copolímero de enxerto de poliamina-poliâmida, (b) 0 a 100 partes em peso de poliâmida, (c) 0 a 85 partes em peso de um polímero selecionado dentre fluorpolímeros e poliolefinas, sendo que a soma das partes em peso de (a), (b) e (c) perfaz 100, e sendo que adicionalmente na soma dos componentes (a) e (b) consistem pelo menos em 20 partes em peso de unidades monômeras, que derivam de caprolactama e/ou da combinação de hexametilenodiamina/ácido adípico, hexametilenodiamina/ácido subérico, hexametilenodiamina/ácido sebácico, hexametilenodiamino/diácido dodecanóico, hexametilenodiamina/ isoftálico ou hexametilenodiamina/ácido tereftálico; (d) no máximo 50 partes em peso de aditivos, selecionado dentre borracha amortecedora de impacto e/ou adjuvantes ou substâncias aditivas usuais; (III) uma camada (III) a partir de massa de moldagem EVOH; apresentando uma aperfeiçoada aderência de camadas.