

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (22) Přihlášeno: **24.10.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.10.2001 23.01.2002**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01402791 2002/02290163**
(33) Země priority: **EP EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2006**
(Věstník č. 5/2006)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/012795**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/035384**

(21) Číslo dokumentu:

2004-775

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B32B 1/08	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
B32B 27/34	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)
B32B 15/20	(2006.01)
F16L 11/14	(2006.01)

- (71) Přihlašovatel:
ATOFINA, Pouteaux, FR
UPONOR INNOVATION AB, Fristad, SE
- (72) Původce:
Merziger Joachim, Evreux, FR
Seidel Ulrich, Hassfurt, DE
- (74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273/1, Praha
4, 14021

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Polyamido-hliníková nebo polyestero-hliníková
vícevrstvá trubka**

- (57) Anotace:
Předpokládaný vynález se vztahuje k vícevrstvé trubce, která se v radiální směru od povrchu dovnitř skládá z vnější vrstvy tvořené polyamidem nebo polyolefinem nebo polyesterem, vrstvy tvořené pojivou látkou, vrstvy hliníku, vrstvy pojivé látky, vnitřní vrstvy, která je v kontaktu s benzínem a její složení je vybráno ze směsí polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrixovou vrstvou polyamidů obsahujících nejméně jeden produkt vybraný z plastifikátorů, kopolymerů, které mají polyamidové a polyetherové strukturní jednotky a modifikátorů typu EPR a z polyesterů; vrstvy jsou řazeny a vzájemně k sobě lnou ve své příslušné dotykové ploše.

CZ 2004 - 775 A3

POLYAMIDO-HLINÍKOVÁ NEBO POLYESTERO-HLINÍKOVÁ VÍCEVRSTVOVÁ TRUBKA

Oblast techniky

Předkládaný vynález se vztahuje k trubkám na bázi polyamidů nebo polyesterů a hliníku určeným pro přenos kapaliny. Jako příklad trubek pro kapalinový přenos je možné uvést trubky určené pro přenos benzínu, zejména přenos benzínu z nádrže do motoru motorového vozidla. Jako další příklady přenosu kapalin mohou být zmíněny kapaliny obsažené v palivových článcích, chladicí a klimatizační systémy využívající CO₂, hydraulická vedení, chladicí okruhy, klimatizační a střednětlaká výkonová vedení.

Vzhledem k požadavkům na bezpečnost a ochranu životního prostředí u trubek pro přenos benzínu, vyžadují výrobci motorových vozidel u těchto trubek jak mechanické vlastnosti jako pevnost v roztržení a pružnost s dobrou odolností proti chladu ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) i proti vysokým teplotám ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$), tak i nízkou propustnost pro uhlovodíkové sloučeniny a jejich příměsi, zejména alkoholy jako methanol a ethanol. Tyto trubky musí mít také dobrou odolnost proti palivům a motorovým lubrikačním olejům.

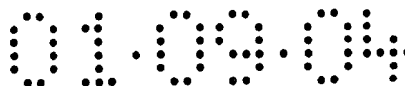
Dosavadní stav techniky

Mezi vlastnosti, které specifikují trubky pro přenos benzínu se řadí následujících pět, kterých je zvláště obtížné běžným způsobem dosáhnout současně:

- odolnost proti chladu ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) – nedojde k prasknutí trubky,
- odolnost proti vlivu paliva,
- odolnost proti vysoké teplotě ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- pouze velmi nízká propustnost pro benzín,
- dobrá rozměrová stabilita trubky v případě užití pro přenos benzínu.

U vícevrstvových trubek různého složení není možné určit odolnost proti chladu dokud není proveden standardizovaný test na odolnost proti chladu.

Německý veřejně užívaný model číslo DE 000 921 814 1U1 zveřejněný 6. června 1992 a registrovaný u Rasmussen GmbH a Unicor GmbH popisuje hliníkové trubky potažené na svém vnitřním a vnějším povrchu polyamidem. Mezi hliníkem a polyamidem může být vložena adhesivní vrstva. Tyto trubky nesou výše zmíněné vlastnosti, jejich nevýhodou je však rychlé stárnutí. Je způsobeno odlupování vnitřní polyamidové vrstvy (tedy vrstvy, která je v kontaktu



s benzínem), což narušuje mechanickou integritu trubky a navíc může až vytvořit překážku uvnitř lumen trubky při sníženém průtokovém tlaku. V současné době se podařilo zjistit, že pokud se vnitřní vrstva skládá buď ze směsi polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrix nebo z polyamidu, který obsahuje nejméně jeden z produktů patřící mezi plastifikátory, kopolymery nesoucí polyamidové a polyetherové strukturní jednotky a kopolymery ethylenu, například modifikátory nárazu typu EPR (ethylenpropylenová guma), nedochází už více k jejímu odlupování. Přihlašovatel také dospěl ke zjištění, že je možné použít u trubky dostatečně tenkou hliníkovou vrstvu, která zajišťuje ohebnost trubky a tím její snazší instalaci.

Podstata vynálezu

Stručný popis vynálezu

Předkládaný vynález se vztahuje k vícevrstvé trubce, která se na svém průřezu v radiálním směru od povrchu dovnitř skládá z:

- vnější vrstvy tvořené polyamidem nebo polyolefinem nebo polyesterem,
- vrstvy pojivé látky,
- hliníkové vrstvy,
- vrstvy pojivé látky,
- vnitřní vrstvy, která je v kontaktu s benzínem a je tvořena jednou z následujících možností:
 - směs polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrix,
 - polyamid, obsahující nejméně jeden z produktů patřící mezi plastifikátory, kopolymery s polyamidovými a polyetherovými strukturními jednotkami a modifikátory EPR typu,
 - polyestery.

Vrstvy jsou řazeny a vzájemně k sobě lnou ve své příslušné dotykové ploše.

V souladu s jinými provedeními vynálezu platí, že hliníková vrstvu je dostatečně tenká tak, aby zajišťovala ohebnost trubky.

Je výhodou, že vnitřní nebo vnější vrstva (nebo obě) obsahuje elektricky vodivou látku, která vytváří výhodný povrchový odpor menší než $10^6 \Omega/\text{m}^2$.

Je výhodné, aby trubka podle tohoto vynálezu měla vnější rozměr v rozmezí od 6 mm do 110 mm a celkovou tloušťku stěny od 0,36 mm do 5 mm, konkrétně:

tloušťku vnější vrstvy od 50 μm do 2000 μm ,

tloušťku vrstvy pojivé látky od 10 μm do 150 μm ,

tloušťku hliníkové vrstvy od 10 μm do 1500 μm ,

tloušťku vnitřní vrstvy, která může obsahovat elektricky vodivou látku od 100 μm do 1200 μm .



Trubka popisovaná předkládaným vynálezem má velmi nízkou propustnost pro benzín, zejména pro uhlovodíkové sloučeniny a jejich přísady, a to zejména alkoholy jako methanol a ethanol nebo pro ethery jako MTBE nebo ETBE. Tyto trubky musí mít také dobrou odolnost proti palivům a motorovým lubrikačním olejům.

Tato trubka má velmi dobré mechanické vlastnosti při nízké nebo vysoké teplotě.

Podrobný popis vynálezu

Pokud se jedná o na vnější polyamidovou vrstvu, je polyamidem chápán produkt, který vznikl polykondenzací:

- jedné nebo více aminokyselin jako je kyselina aminokapronová, 7-aminoheptanová, 11-aminokaprinová a aminododekanová nebo jednoho nebo více laktamů jako je kaprolaktam, enantholaktam a lauryllaktam;
- jedné nebo více solí nebo směsi diaminů jako je hexamethylendiamin, dodekamethylendiamin, metaxylylendiamin, di-p-(aminocyklohexyl)methan a trimethylhexamethylendiamin s diacidy jako je kyselina isoftalová, tereftalová, adipová, azelainová, suberová, sebaková a dodekandikarboxylová;
- nebo směsi několika těchto výše zmíněných monomerů za vzniku kopolyamidu.

Alifatické diaminy jsou α,ω -diaminy, které mezi koncovými aminoskupinami obsahují nejméně 6 atomů uhlíku, lépe 6 až 10 atomů uhlíku. Uhlíkový řetězec může být lineární (polymethylendiamin) nebo rozvětvený nebo i alicyklický. Diaminy, které jsou upřednostňovány, jsou hexamethylendiamin (HMDA), dodekamethylendiamin a dekamethylendiamin.

Dikarboxylové kyseliny mohou být alifatické, alicyklické nebo aromatické. Alifatické dikarboxylové kyseliny jsou α,ω -dikarboxylové kyseliny s nejméně 4-mi, lépe aspoň 6-ti uhlíkovými atomy v lineárním nebo rozvětveném uhlíkovém řetězci (není započítán uhlíkový atom karboxylové skupiny). Dikarboxylové kyseliny jsou azelainová, sebaková a 1,12-dodekanová kyselina.

Jako příklad takových polyamidů (PA) je možné zmínit:

- polyhexamethylensebakamide (PA-6,10),
- polyhexamethylendodekandiamid (PA-6,12),
- polydekanamid (PA-11),
- poly(lauryllaktam)(2-azacyclotridekanon) (PA-12),
- polydodekamethylendodekandiamid (PA-12,12),
- polykapronamid (PA-6),

polyhexamethylenadipamid (PA-6,6).

PA mají průměrnou molekulární hmotnost M_n obecně větší nebo rovnou 5 000. Jejich vnitřní viskozita (měřená při 20 °C u 0,5 g vzorku v 100 g metakresolu) je obecně větší než 0,7.

Je možné použít směsi polyamidů. Výhodné jsou PA-6 a PA-6,6 a PA-12. Výhodné je použít PA-12 (nylon-12) nebo PA-11 (nylon-11).

Pokud se jedná o vnější polyolefinovou vrstvu, polyolefiny jsou popsány níže v odstavci vztahujícím se k vnitřní vrstvě tvořené směsí polyamidu a polyolefinu.

Pokud se jedná o vnější polyesterovou vrstvu, výraz „polyester“ označuje polymery, které jsou nasycené produkty vzniklé polykondenzací glykolů a dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů. Upřednostňují se produkty vzniklé polykondenzací aromatických dikarboxylových kyselin o 8-mi až 14-ti uhlíkových atomech s aspoň jedním glykolem patřícím do skupiny tvořené neopentylglykolem, cyklohexandimethanolem a alifatickými glykoly s obecným vzorcem $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, kde n je celé číslo v rozmezí od 2 do 10. Až 50 mol% (molárních procent) aromatické dikarboxylové kyseliny může být nahrazeno nejméně jednou jinou aromatickou dikarboxylovou kyselinou o 8-mi až 14-ti uhlíkových atomech a/nebo až 20 mol% může být nahrazeno alifatickou dikarboxylovou kyselinou o 2 až 12-ti uhlíkových atomech.

Polyestery, které jsou upřednostňovány jsou polyethyltereftalát (PET), poly(1,4-butylen)tereftalát (PBT), 1,4-cyklohexylendimethyltereftalát/isoftalát a další estery odvozené od aromatických dikarboxylových kyselin jako je izoftalová kyselina, dibenzoová kyselina, naftalendikarboxylová kyselina, 4,4'-difenyldikarboxylová kyselina, di(p-karboxyfenyl)methanová kyselina, ethylen-di(p-benzoová) kyselina, 1,4-tetramethylen-di(p-oxybenzoová) kyselina, ethylen-di(p-oxybenzoová) kyselina, 1,3-trimethylen-di(p-oxybenzoová) kyselina a od glykolů jako je ethylenglykol, 1,3-trimethylenglykol, 1,4-tetramethylenglykol, 1,6-hexamethylenglykol, 1,3-propylenglykol, 1,8-oktamethylenglykol a 1,10-dekamethylenglykol. Hodnota MFI těchto polyesterů měřená při 250 °C a se zátěží 2,16 kg se může pohybovat v rozmezí od 2 do 100 a lépe od 10 do 80. „MFI“ je zkratka pro index tavného průtoku.

Nepřesahovalo by rámec vynálezu, pokud by polyestery byly tvořeny několika dikarboxylovými kyselinami a/nebo několika dioly. Rovněž je možné použít směs různých polyesterů.

Nepřesahovalo by rámec vynálezu, pokud by polyestery zahrnovaly kopolyetherestery. Tyto kopolyetherestery jsou kopolymery, které nesou polyesterové a polyetherové strukturní jednotky, kdy polyetherové jednotky jsou odvozeny od polyetherdiolů jako je polyethylenglykol (PEG), polypropylenglykol (PPG) nebo polytetramethylenglykol (PTMG), dále obsahují jednotky karboxylových kyselin jako jsou zbytky kyseliny tereftalové a krátké, řetězec-prodlužující



jednotky diolů jako je glykol (ethandiol) nebo 1,4-butandiol. Vazba polyetherů s dikarboxylovými kyselinami vytváří ohebné úseky, zatímco vazba glykolu nebo butandiolu s dikarboxylovými kyselinami vytváří pevné, neohebné úseky ve struktuře kopolyetheresteru. Tyto kopolyetherestery jsou termoplastické elastomery. Podíl těchto kopolyetheresterů může představovat až třicet dílů na sto dílů polyesteru.

Pokud se jedná o elektricky vodivou složku, může jí být jakýkoliv vodič elektrického proudu. Jako příklad je možné uvést kovy, oxidy kovů a produkty na bázi uhlíku. Mezi elektricky vodivé látky na bázi uhlíku patří například grafit, saze, uhlíková vlákna, aktivní uhlí a uhlíkové mikrotrubičky. Nejedná se o odklon od podstaty vynálezu, pokud je použito několik elektricky vodivých složek.

Je výhodné, pokud vnější vrstva obsahuje saze v množství, které je dostatečné k dosažení hodnoty povrchového odporu menší než $10^6 \Omega/\text{m}^2$. Toto množství sazí se obvykle pohybuje v rozmezí 5 až 30 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polyamidu nebo polyethylenu nebo polyesteru.

Vrstva pojivové látky umožňuje dobrou adhezi mezi hliníkovou vrstvou a k ní přiléhajícími vrstvami. Výraz „pojivá látka“ se vztahuje na jakýkoliv produkt umožňující tuto adhezi. Je výhodné volit pojivovou látku ze skupiny kopolyamidů a v praxi užívaných polyolefinů.

Jako příklad v praxi užívaných polyolefinů je možné uvést:

- polyethylen, polypropylen, kopolymery ethylenu s nejméně jedním α -olefinem, směs těchto polymerů, všechny tyto zmíněné polymery roubované s anhydridy nenasycených karboxylových kyselin jako je anhydrid kyseliny maleinové. Je rovněž možné užít směsi těchto zmíněných roubovaných polymerů s těmito neroubovanými polymery.
- kopolymery ethylenu s nejméně jedním z následujících produktů: (i) nenasycené karboxylové kyseliny, jejich soli a jejich estery, (ii) vinylestery nasyčených karboxylových kyselin, (iii) nenasycené dikarboxylové kyseliny, jejich soli, jejich estery, jejich poloviční estery a jejich anhydridy a (iv) nenasycené epoxidy; tyto kopolymery mohou být roubovány s anhydridy nenasycených dikarboxylových kyselin jako je anhydrid kyseliny maleinové nebo s nenasycenými epoxidy jako je glycidylmethakrylát.

Je možné také zmínit pojivové látky typu kopolyamidů. Kopolyamidy, které je možné použít v rámci předkládaného vynálezu mají teplotu tání (standard DIN 53 736 B) mezi 60 °C a 200 °C a jejich relativní viskozita v roztoku může být v rozmezí hodnot 1,3 až 2,2 (standard DIN 53 727; rozpouštědlo je m-kresol, koncentrace 0,5 g/100 ml, teplota 25 °C, Ubbelohdův viskosimetr). Upřednostňuje se, aby jejich rheologické vlastnosti při tání byly obdobné vlastnostem materiálů tvořících vnější a vnitřní vrstvu.



Tyto kopolyamidy pochází, například, z polykondenzační reakce α,ω -aminokarboxylových kyselin, laktamů nebo dikarboxylových kyselin a diaminů.

V souladu s prvním typem, jde o kopolyamidy vznikající polykondenzací nejméně dvou α,ω -aminokarboxylových kyselin nebo nejméně dvou laktamů o 6-ti až 12-ti uhlíkových atomech v řetězci nebo laktamu a aminokarboxylové kyseliny, kdy laktam a kyselina mají rozdílný počet atomů uhlíku v řetězci, přičemž může být přítomno činidlo přetrhávající polymerační řetězec jako je například monoamin nebo diamin nebo monokarboxylová nebo dikarboxylová kyselina. Jako příklad činidel přetrhávajících řetězec uvádíme zejména kyselinu adipovou, azelainovou, stearovou a dodekandiamin. Kopolyamidy tohoto prvního typu mohou také obsahovat (polymerační) jednotky, které jsou zbytky diaminů a dikarboxylových kyselin.

Jako příklad dikarboxylových kyselin je možné uvést adipovou kyselinu, nonandiovou kyselinu, sebakovou kyselinu a dodekandiovou kyselinu.

Jako příklad α,ω -aminokarboxylových kyselin je možné uvést aminokapronovou kyselinu, aminoundekanovou kyselinu a aminododekanovou kyselinu.

Jako příklad laktamů je možné uvést kaprolaktam a lauryllaktam (2-azacyklotridekanon).

V souladu s druhým typem, jde o kopolyamidy vznikající polykondenzací nejméně jedné α,ω -aminokarboxylové kyseliny (nebo laktamu), nejméně jednoho diaminu a nejméně jedné dikarboxylové kyseliny. Konkrétní α,ω -aminokarboxylová kyselina, laktam a dikarboxylová kyselina může být vybrána z výše uvedených příkladů těchto sloučenin.

Diamin může být rozvětvený, lineární nebo cyklický alifatický diamin nebo diamin typu arylu. Jako příklad je možné uvést hexamethylendiamin, piperazin, izoforondiamin (IPD), methylpentamethylendiamin (MPDM), di(aminocyklohexyl)methan (BACM) a di(3-methyl-4-aminocyklohexyl)methan (BMACM).

Jako příklad kopolyamidů je možné uvést následující:

a) 6/12/IPD.6,

kde:

6 označuje jednotky vznikající polykondenzací kaprolaktamu,

12 označuje jednotky vznikající polykondenzací lauryllaktamu (2-azacyklotridekanonu),

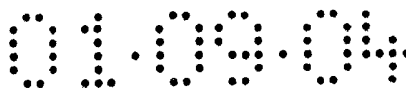
IPD.6 označuje jednotky vznikající polykondenzací izoforondiaminu a kyseliny adipové.

Hmotnostní poměr je 20/65/15, v uvedeném pořadí. Bod tání je mezi 125 °C a 135 °C.

b) 6/6,6/12,

kde:

6 označuje jednotky vznikající polykondenzací kaprolaktamu,



6,6 označuje hexamethylenadipamidové jednotky (hexamethyldiamin polykondenzovaný s kyselinou adipovou),

12 označuje jednotky vznikající polykondenzací lauryllaktamu (2-azacyklotridekanonu).

Hmotnostní poměr je 40/20/40, v uvedeném pořadí. Bod tání je mezi 115 °C a 127 °C.

c) pip.12/pip.9/11

kde:

pip.12 označuje jednotky vznikající polykondenzací piperazinu a C₁₂ dikarboxylové kyseliny,

pip.9 označuje jednotky vznikající polykondenzací piperazinu a C₆ dikarboxylové kyseliny

11 označuje jednotky vznikající polykondenzací kyseliny aminoundekanové. Hmotnostní poměr je 40/20/40, v uvedeném pořadí.

Postupy výroby kopolyamidů jsou známy z dosavadního stavu techniky a tyto kopolyamidy mohou být vyrobeny například polykondenzací v autoklávu.

Pokud se jedná o hliníkovou vrstvu, ta může být utvořena ohýbáním a spojováním. Toto zpracování je možné například provést ultrazvukovým svářením podle patentu EP 058 120 8B1. Tloušťka hliníkové vrstvy je v rozmezí 0,01 mm a 1,5 mm. Upřednostňuje se rozmezí mezi 20 μm a 0,5 mm, nejlépe potom mezi 50 μm a 100 μm. Je možné použít hliník různé jakosti jako i hliníkové slitiny.

Pokud se jedná o vnitřní vrstvu, je v kontaktu s benzínem a je získána zejména smísením polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrix. Pokud se jedná o polyamidy na bázi polyamid/polyolefinové směsi, je možné použít polyamidy zmíněné výše v odstavci pojednávajícím o složení vnější vrstvy. Je výhodné použít PA-6, PA-6/6,6 a PA-6,6. Pokud se jedná o polyolefiny na bázi polyamid/polyolefinové směsi použité pro vnitřní nebo střední vrstvu (vrstva pojivové látky), jsou pod pojmem polyolefiny chápány polymery, které obsahují olefinové jednotky jako např. tyto jednotky: ethylen, propylen, 1-buten a jejich vyšší homology.

Jako příklad je možné uvést:

- polyethylen, polypropylen, kopolymery ethylenu s α-olefiny. Tyto produkty mohou být roubovány s anhydridy nenasycených karboxylových kyselin jako je anhydrid kyseliny maleinové nebo s nenasycenými epoxid jako je glycidylmethakrylát,
- kopolymery ethylenu s nejméně jedním z následujících produktů: (i) nenasycené karboxylové kyseliny, jejich soli a jejich estery, (ii) vinylestery nenasycených karboxylových kyselin, (iii) nenasycené dikarboxylové kyseliny, jejich soli, jejich estery, jejich poloviční estery a jejich anhydridy a (iv) nenasycené epoxidy. Tyto ethylenové kopolymery mohou být roubovány s anhydridy nenasycených dikarboxylových kyselin nebo s nenasycenými epoxidy;



- styren/ethylen-butylen/styrenové kopolymery (SEBS) je možné maleinizovat (roubovat s kys. maleinovou).

Je možné použít směsi dvou nebo více těchto polyolefinů.

Je výhodné použít tyto následující:

- polyethylen,
- kopolymery ethylenu s α -olefinem,
- ethylen/alkyl(meth)akrylátové kopolymery,
- ethylen/alkyl(meth)akrylát/maleátanhydridové kopolymery, maleátanhydrid je roubovaný nebo kopolymerovaný,
- ethylen/alkyl(meth)akrylát/glycidylmethakrylátové kopolymery, glycidylmethakrylát je roubovaný nebo kopolymerovaný,
- polypropylen.

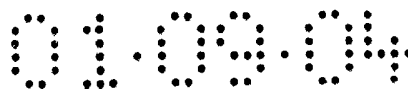
Za účelem usnadnit vznik polyamidové matrix a v případě, že polyolefiny mají málo nebo žádné funkční skupiny podporující vznik kompatibilních spojení, doporučuje se přidat kompatibilizér. Kompatibilizér je produkt známý svým užitím pro kompatibilizaci polyamidů a polyolefinů.

Je možné zmínit například tyto:

- polyethylen, polypropylen, ethylenpropylenové kopolymery, ethylenbutylenové kopolymery, všechny tyto produkty roubované s maleátanhydridem nebo s glycidylmethakrylátem,
- ethylen/alkyl(meth)akrylát/maleátanhydridové kopolymery, maleátanhydrid je roubovaný nebo kopolymerovaný,
- ethylen/vinylacetát/maleátanhydridové kopolymery, maleátanhydrid je roubovaný nebo kopolymerovaný,
- oba výše uvedené kopolymery, kde je maleátanhydrid nahrazen glycidylmethakrylátem,
- kopolymery ethylen/(meth)akrylové kyselina a případně jejich soli,
- polyethylen, polypropylen nebo ethylenpropylenové kopolymery, tyto polymery roubované s produkty, které nesou reaktivní místo pro aminy. Tyto roubované kopolymery poté podstupují polykondenzaci s polyamidy nebo polyamidovými oligomery s jednou koncovou aminoskupinou.

Tyto produkty jsou popsány v patentech FR 2 291 225 a EP 342 066, jejichž obsah je zahrnut v předkládané patentové přihlášce.

Množství polyamidu tvořícího matrix ve vnitřní vrstvě může být v rozmezí mezi 55 a 95 díly na 5 až 45 dílů polyolefinů.



Množství kompatibilizéru odpovídá množství dostatečnému k tomu, aby došlo k rozptýlení polyolefinu ve formě malých shluků v polyamidové matrix. Toto množství může představovat až 20 % hmotnosti polyolefinu. Tyto polymery užívané pro vnitřní vrstvu jsou vyrobeny smísením polyamidu, polyolefinu a případně kompatibilizéru za použití standardních technik tavného mísení (dvouvrtulový, Buss, jednovrtulový vytlačovací stroj).

Tyto polyamid/polyolefinové směsi užívané pro vnitřní vrstvu mohou být upraveny zvláštěním a mohou případně obsahovat plnidla jako jsou saze atd.

Takové polyamid/polyolefinové směsi popisuje patent US 5 342 886.

Příklady provedení vynálezu

Nyní přistoupíme k popisu upřednostňovaných provedení směsi polyamidů a polyolefinů s polyamidovou matrix. V případě, že tato směs obsahuje saze, může být použita pro vnitřní vrstvu, pokud saze neobsahuje, může být použita pro střední vrstvu.

Pokud se jedná o první upřednostňované provedení vynálezu, polyolefin obsahuje (i) vysoko-hustotní polyethylen (HDPE) a (ii) směs polyethylenů (C1) s polymerem (C2) vybraným z elastomerů, nízko-hustotních polyethylenů a ethylenových kopolymerů, směs (C1) a (C2) je společně roubována s nenasycenou karboxylovou kyselinou.

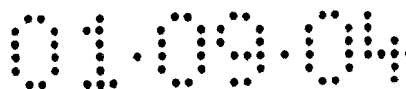
Pokud se jedná o druhé upřednostňované provedení vynálezu, polyolefin zahrnuje (i) polypropylen a (ii) polyolefin vzniklý reakcí polyamidu (C4) s kopolymerem (C3) obsahujícím propylen a nenasycený monomer X, který je roubován nebo kopolymerován.

Pokud se jedná o třetí upřednostňované provedení vynálezu, polyolefin obsahuje (i) polyethylen LLDPE (nízko-hustotní polyethylen), VLDEP nebo polyethylen metalocenového typu a (ii) kopolymer ethylen/alkyl(meth)akrylát/maleátanhydridu.

Příklad 1.

S ohledem na první upřednostňované provedení, je výhodný tento hmotnostní poměr:
60 % až 70 % polyamidu,
5 % až 15 % společně roubované směsi (C1) a (C2),
zbytek do 100 % tvoří vysoko-hustotní polyethylen.

S ohledem na vysoko-hustotní polyethylen, je výhodné, pokud jeho hustota je mezi 0,940 a 0,965 a jeho MFI mezi 0,1 g/10 min a 5 g/10 min (za podmínek 190 °C/2,16 kg).



Polyethylen (C1) může být vybrán z výše uvedených polyethylenů. Je výhodné, pokud (C1) je vysoko-hustotní polyethylen (HDPE) o hustotě mezi 0,940 a 0,965. MFI (C1) je mezi 0,1 g/10 min a 3 g/10 min (190 °C/2,16 kg).

Kopolymerem (C2) může například být ethylen/propylenový elastomer (EPR) nebo ethylen/propylen/dienový elastomer (EPDM). (C2) může také být vysoce nízko-hustotní polyethylen (VLDPE), který je buď ethylenový homopolymer nebo kopolymer ethylen/ α -olefinu. (C2) může také být kopolymer ethylenu s nejméně jedním z následujících produktů: (i) nenasycené karboxylové kyseliny, jejich soli a jejich estery, (ii) vinylestery nasycených karboxylových kyselin a (iii) nenasycené dikarboxylové kyseliny, jejich soli, jejich estery, jejich poloviční estery a jejich anhydridy. Je výhodné, pokud (C2) je EPR.

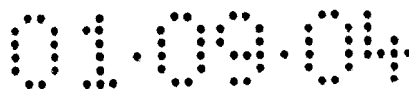
Výhodným poměrem je 60 až 95 dílů (C1) na 5 až 40 dílů (C2).

Směs (C1) a (C2) je roubována s nenasycenou karboxylovou aminokyselinou, což je označováno jako společné roubování (C1) a (C2). V případě použití funkčních derivátů této kyseliny, by nedošlo k překročení rámce předkládaného vynálezu. Příkladem nenasycených karboxylových kyselin jsou kyseliny s 2-mi až 20-ti atomy uhlíku jako je kyselina akrylová, methakrylová, maleinová, fumarová a itakonová. Funkční deriváty těchto kyselin například zahrnují anhydridy, estery, amidy, imidy a soli kovů nenasycených karboxylových kyselin (jako alkalické soli kovů).

Nenasycené dikarboxylové kyseliny o 4 až 10-ti atomech uhlíku a jejich funkční deriváty, zejména jejich anhydridy, představují zvláště upřednostňované monomery k roubování. Tyto roubovací monomery zahrnují například kyselinu maleinovou, fumarovou, itakonovou, citrakonovou, alyljantarovou, cyklohex-4-en-1,2-dikarboxylovou, 4-methylcyklohex-4-en-1,2-dikarboxylovou, bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylovou a x-methylbicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylovou a anhydrid kyseliny maleinové, itakonové, citrakonové, alyljantarové, cyklohex-4-en-1,2-dikarboxylové, 4-methylcyklohex-4-en-1,2-dikarboxylové, bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylové a x-methylbicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboxylové. Je výhodné použít anhydrid kyseliny maleinové.

Pro roubování roubovacích monomerů na směs (C1) a (C2) mohou být použity různé známé postupy. Příkladem může být roubování pomocí zahřátí polymerů (C1) a (C2) na vysokou teplotu, asi mezi 150 °C a 300 °C, v přítomnosti nebo bez rozpouštědla a v přítomnosti nebo bez radikálového iniciátoru.

Pro směs (C1) a (C2), která je modifikována roubováním podle výše popsaného způsobu, je možné zvolit přiměřené množství roubovacího monomeru, toto množství, se ale přednostně pohybuje v rozmezí od 0,01 % do 10 %, ještě lépe od 600 ppm (počet částic v 1 mil.) do 2 %,



vztaženo na hmotnost roubované směsi (C1) a (C2). Množství roubovaného monomeru se určuje kvantifikací funkčních skupin kyseliny jantarové pomocí FTIR spektroskopie. MFI (při 190 °C/2,16 kg) společně roubovaných (C1) + (C2) je 5 až 30 g/10 min a lépe 13 až 20 g/10 min.

Je výhodné, pokud společně roubovaná směs (C1)/(C2) je taková, že poměr MFI_{10}/MFI_2 je větší než 18,5, kdy MFI_{10} označuje index tavného průtoku při 190 °C a zátěži 10 kg a MFI_2 označuje index tavného průtoku při zátěži 2,16 kg. Je výhodné, pokud MFI_{20} směsi společně roubovaných polymerů (C1) a (C2) je menší než 24. MFI_{20} označuje index tavného průtoku při 190 °C a zátěži 21,6 kg.

Příklad 2.

S ohledem na druhé provedení vynálezu, je výhodný tento hmotnostní poměr:

60 % až 70 % polyamidu,

20 % až 30 % polypropylenu,

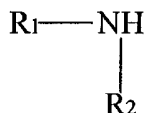
3 % až 10 % polyolefinu, který vzniká reakcí polyamidu (C4) s kopolymerem (C3) zahrnujícím propylen a nenasycený monomer X, roubovaný nebo kopolymerovaný.

Je výhodné, pokud MFI (při 230 °C/2,16 kg) polypropylenu je menší než 0,5 g/10 min a upřednostňuje se, pokud je v rozmezí od 0,1 g/10 min do 0,5 g/10 min. Tyto produkty popisuje patent EP 647 681.

Nyní popíšeme roubovaný produkt tohoto druhého provedení vynálezu. Nejprve připravíme (C3), což je buď kopolymer propylenu a nenasyceného monomeru X nebo polypropylenu, na který je nenasycený monomer X roubován. X je jakýkoliv nenasycený monomer, který může kopolymerovat s propylenem nebo je možné ho roubovat na polypropylen a má zároveň funkční skupinu, která může reagovat s polyamidem. Takovou funkční skupinou může například být karboxylová kyselina, anhydrid dikarboxylové kyseliny nebo epoxid. Jako příklad monomeru X je možné uvést methakrylovou kyselinu, anhydrid kyseliny maleinové a nenasycené epoxidy jako glycidylmethakrylát. Je výhodné použít anhydrid kyseliny maleinové. S ohledem na roubované polypropyleny, X může být roubován na propylenové homopolymery nebo kopolymery jako jsou ethylen/propylenové kopolymery tvořené převážně (ve svém molárním poměru) propylenem. Je výhodné, pokud (C3) má takovou podobu, kdy X je roubován. Roubování je proces, který je samotný dobře znám.

(C4) je polyamid nebo polyamidový oligomer. Polyamidové oligomery jsou popsány v patentech EP 342 066 a FR 2 291 225. Polyamidy (nebo oligomery) jsou produkty, které vznikají polykondenzační reakcí výše zmíněných monomerů. Je možné použít polyamidové směsi. Je výhodné použít PA-6, PA-11, PA-12 a kopolyamid s PA-6 a PA-12 jednotkami (PA-

6/12) a kopolyamid na bázi kaprolaktamu, hexamethylendiaminu a kyseliny adipové (PA-6/6,6). Polyamidy nebo oligomery mohou mít karboxylové, aminové nebo monoaminové koncové skupiny. Aby polyamid měl koncovou monoaminovou skupinu, je třeba použít činidlo přerušující řetězec s obecným vzorcem:



kde:

R₁ je vodík nebo lineární nebo rozvětvená alkylová skupina, která může mít až 20 atomů uhlíku; R₂ je lineární nebo rozvětvená alkylová nebo alkenylová skupiny, která může mít až 20 uhlíkových atomů, dále nasycený nebo nenasycený alicyklický zbytek, aromatický zbytek nebo kombinace výše popsaných. Činidlo přerušující řetězec může být například laurylamin nebo oleylamin.

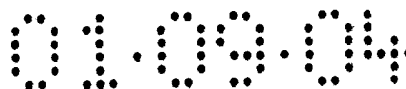
Je výhodné, pokud (C₄) je PA-6, PA-11 nebo PA-12. Je výhodné, pokud hmotnostní poměr (C₄) ve směsi (C₄) + (C₃) je mezi 0,1 % a 60 %. Reakce (C₃) s (C₄) probíhá přednostně v roztaveném stavu. Je například možné mísit (C₃) a (C₄) ve vytlačovacím stroji při teplotách mezi 230 °C a 250 °C. Průměrná doba trvání tavení ve vytlačovacím stroji se může pohybovat mezi 10 s a 3 min, přednostně mezi 1 až 2 min.

Příklad 3.

S ohledem na třetí provedení vynálezu, je výhodný tento hmotnostní poměr:
60 % až 70 % polyamidu,
5 % až 15 % kopolymeru ethylen/alky(meth)akrylát/maleátanhydridu,
zbytek do 100 % tvoří polyethylen typu LLDPE, VLDPE nebo metalocenového typu; je výhodné, pokud hustota tohoto polyethylenu je mezi 0,870 a 0,925 a MFI je mezi 0,1 g/10 min a 5 g/10 min (190 °C/2,16 kg).

Je výhodné, pokud kopolymer ethylen/alky(meth)akrylát/maleátanhydridu obsahují 0,2 až 10 hmotnostních % anhydridu a až 40 hmotnostních %, lépe 5 až 40 hmotnostních % alkyl(meth)akrylátu. MFI těchto kopolymerů jsou mezi 2 a 100 g/10 min (190 °C/2,16 kg). Výraz alkyl(meth)akrylát označuje přednostně C₁ až C₈ alkylakryláty a methakryláty a konkrétně může jít o methylakrylát, ethylakrylát, n-butylakrylát, izobutylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, cyklohexylakrylát, methylmethakrylát a ethylmethakrylát.

Bod tání je mezi 80 °C a 120 °C. Tyto kopolymer jsou dostupné jako komerční produkty. Jsou vyráběny radikálovou polymerací při tlaku v rozmezí 200 bar a 2 500 bar.



Je rovněž možné, použít například i tyto směsi:

1)

- 55 % až 70 % PA-6,
- 5 % až 15 % ethylen/propylen kopolymeru obsahujícího převážně propylen, roubovaného s maleátanhydridem a poté polykondenzovaného s oligomery kaprolaktamu s navázanou aminoskupinou,
- zbytek do 100 % tvoří polypropylen;

2)

- 55 % až 70 % PA-6,
- 5 % až 15 % nejméně jednoho kopolymeru ethylenu s (i) alkyl(meth)akrylátem nebo vinylesterem nenasycené karboxylové kyseliny a (ii) anhydridem nenasycené karboxylové kyseliny nebo nenasyceným epoxidem, který je roubován nebo kopolymerován,
- zbytek do 100 % tvoří polyethylen;

3)

- 55 % až 70 % PA-6,
- 5 % až 15 % polyethylenu nebo kopolymerů ethylenu s α -olefinem roubovaným s kyselinou maleinovou nebo glycidylmethakrylátem,
- zbytek do 100 % tvoří vysoko-hustotní polyethylen.

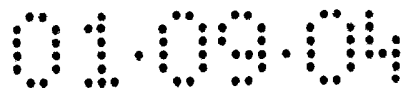
Pokud se jedná o vnitřní vrstvu, která je v kontaktu s benzínem a pokud se jedná o polyamidy obsahující nejméně jeden produkt volený ze skupiny plastifikátorů, což jsou kopolymery s polyamidovými a polyetherovými strukturními jednotkami a nebo modifikátory typu EPR, tyto polyamidy mohou být vybrány z polyamidů uvedených u popisu složení vnější vrstvy. Je výhodné, pokud je zvolen PA-11 a PA-12.

Jako příklad plastifikátorů je možné uvést butylbensensulfonamid (BBSA), ethylhexylparahydroxybenzoát (EHPB) a decylhexylparahydroxybenzoát (DHPB).

Nepřesahovalo by rámec tohoto vynálezu, pokud by byla použita směs několika plastifikátorů.

Kopolymery, které mají polyamidové a polyetherové strukturní jednotky vznikají společnou polykondenzací polyamidových jednotek s reaktivním koncem a polyetherových jednotek s reaktivním koncem, což jsou například tyto:

1. polyamidové strukturní jednotky nesoucí diaminové konce řetězce s polyoxyalkylenovými jednotkami nesoucími dikarboxylové konce řetězce;
2. polyamidové strukturní jednotky nesoucí dikarboxylové konce řetězce s polyoxyalkylenovými strukturními jednotkami nesoucími diaminové konce řetězce,



které byly získány kyanoethylací a hydrogenací alifatických dihydroxylovaných α,ω -polyoxyalkylenových strukturních jednotek nazývaných polyetherdioly;

3. polyamidové strukturní jednotky nesoucí dikarboxylové konce řetězce s polyetherdioly, kdy získané produkty byly v daném případě polyetheresteramidy. Je výhodné, pokud jsou použity právě tyto kopolymery.

Polyamidové strukturní jednotky nesoucí dikarboxylové konce řetězce byly, například, získány polykondenzační reakcí α,ω -aminokarboxylových kyselin, laktamů nebo dikarboxylových kyselin s diaminy v přítomnosti kyseliny dikarboxylové, které se chová jako činidlo přerušující řetězec.

Polyamidové strukturní jednotky nesoucí diaminové konce řetězce byly, například, získány polykondenzační reakcí α,ω -aminokarboxylových kyselin, laktamů nebo dikarboxylových kyselin s diaminy v přítomnosti diaminu, který se chová jako činidlo přerušující řetězec.

Polyetherem může například být polyethylenglykol (PEG), polypropylenglykol (PPG) nebo polytetramethylenglykol (PTMG). Poslední zmíněný se také nazývá polytetrahydrofuran (PTHF).

Průměrná molekulární hmotnost M_n polyamidových strukturních jednotek je v rozmezí 300 až 15 000 a upřednostňuje se rozmezí 600 až 5 000. Průměrná molekulární hmotnost M_n polyetherových strukturních jednotek je v rozmezí 100 až 6 000 a upřednostňuje se rozmezí 200 až 3 000.

Polymery s polyamidovými a polyetherovými strukturními jednotkami mohou také obsahovat náhodně rozmístěné jednotky. Tyto polymery je možné připravit souběžnou reakcí polyetheru a prekurzorů polyamidových strukturních jednotek.

Je možné, například, nechat společně reagovat polyetherdiol, laktam (nebo α,ω -aminokyselinu) a dikarboxylové činidlo přerušující řetězec v přítomnosti malého množství vody. Získaný polymer má v podstatě polyetherové a polyamidové strukturní jednotky o různé délce, ale má také různé reaktanty, které reagovaly v náhodném pořadí a jsou náhodně rozmístěny v celém řetězci.

Tyto polymery nesoucí polyamidové a polyetherové strukturní jednotky, ať získány společnou polykondenzací předem připravených polyamidových a polyetherových strukturních jednotek nebo v jednokrokové, řetězové reakci, mají například parametry jako D tvrdost podle Shorea, která může být mezi 20 a 75, lépe mezi 30 a 70 a vnitřní viskozitu mezi 0,8 a 2,5, měřeno v metakresolu při 25 °C pro počáteční koncentraci 0,8 g/100 ml. MFI může být mezi 5 a 50 (235 °C, při zátěži 1 kg).

Polyetherdiolové strukturní jednotky jsou buď použity nezměněné a takto společně polykondenzovány s polyamidovými strukturními jednotkami, které mají karboxylové konce nebo je provedena jejich aminace s cílem jejich přeměny na diaminpolyethery a následná polykondenzace se strukturními jednotkami, které mají karboxylové konce. Je rovněž možné smísit je s prekurzory polyamidů a činidlem přerušujícím řetězec s cílem vytvořit polymery typu polyamidové/polyetherové strukturní jednotky, kdy jednotky jsou náhodně řazené.

Polymery s polyamidovými a polyetherovými strukturními jednotkami jsou popsány v patentech US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 a US 4 332 920. Jako příklad je možné uvést kopolymery s PA-6 strukturními jednotkami a PTMG strukturními jednotkami a kopolymery s PA-12 strukturními jednotkami a PTMG strukturními jednotkami.

Je výhodné, pokud hmotnostní poměr (i) kopolymeru, který nese polyamidové strukturní jednotky a polyetherové strukturní jednotky nebo plastifikátor nebo modifikátor typu EPR proti (ii) polyamidu je mezi 5/95 a 60/40, lépe mezi 10/90 a 30/70.

Nebyl by překročen rámec vynálezu, pokud by (i) byla směs 2 nebo 3 produktů patřících mezi plastifikátory, kopolymery s polyamidovými a polyetherovými strukturními jednotkami a modifikátory EPR-typu.

Vnitřní vrstva může být rovněž vytvořena z polyesterů, tyto polyesteru mohou být voleny z výběru, který je uveden v popisu polyesterů pro vnější vrstvu. Polyester vnitřní vrstvy se může shodovat s polyesterem vnější vrstvy.

Vnitřní vrstva může rovněž obsahovat elektricky vodivou látku a to v množství, které je dostatečné pro dosažení hodnoty povrchového odporu menší než $10^6 \Omega/\text{m}^2$. Je výhodné, pokud jsou touto látkou saze. Množství sazí se obvykle pohybuje v rozmezí 5 až 30 dílů (v hmotnostním poměru) sazí na 100 dílů:

- kombinace polyamid, jeho plastifikátory a další příměsi,
- nebo směsi polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrix,
- nebo polyesteru.

Obvykle mohou tyto trubky zahrnovat ochranné obaly, vyrobené zejména z termoplastických polymerů, termoplastických elastomerů nebo elastomerických materiálů s cílem chránit trubku před horkými stopami kapalin v motoru. Upřednostňuje se výroba těchto ochranných obalů během společného vytlačovacího procesu.

Tyto trubky mohou být vyrobeny postupem a na zařízení, které popisuje patent EP 581 208.

Tyto trubky mohou být vyrobeny pomocí Uponor Rhorsystem GmbH.

16 ~~X~~

01.09.04

PV 2004 - 775

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vícevrstvá trubka v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na svém průřezu skládá v radiální směru od povrchu dovnitř z:
 - vnější vrstvy tvořené polyamidem nebo polyolefinem nebo polyesterem,
 - vrstvy pojivé látky,
 - vrstvy hliníku,
 - vrstvy pojivé látky,
 - vnitřní vrstvy, která je v kontaktu s benzínem a její složení je vybráno z:
 - směsí polyamidu a polyolefinu s polyamidovou matrix,
 - polyamidů zahrnujících nejméně jeden produkt vybraný z plastifikátorů, kopolymerů, které mají polyamidové a polyetherové strukturní jednotky a modifikátorů typu EPR,
 - polyesterů,

vrstvy jsou řazeny a vzájemně k sobě lnou ve své příslušné dotykové ploše.
2. Trubka podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že vnitřní vrstva, která je v kontaktu s benzínem obsahuje elektricky vodivou látku a to v množství, které je dostatečné pro dosažení hodnoty povrchového odporu menší než $10^6 \Omega/\text{m}^2$.
3. Trubka podle jednoho z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyamid vnější vrstvy je vybrán z PA-6 a PA-12.
4. Trubka podle jakéhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že pojivá látka je vybrána z kopolyamidů a v praxi užívaných polyolefinů.
5. Trubka podle jakéhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyolefin ze směsi polyamid/polyolefin, která tvoří vnitřní vrstvu zahrnuje (i) vysokohustotní polyethylen (HDPE) a (ii) směs polyethylenů (C1) a polymeru (C2) vybraného z elastomerů, nízko-hustotních polyethylenů a ethylenových kopolymerů, kdy směs (C1) a (C2) je společně roubována s nenasycenou karboxylovou kyselinou.
6. Trubka podle jakéhokoliv z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyolefin ve směsi polyamid/polyolefin, která tvoří vnitřní vrstvu zahrnuje (i) polypropylen a (ii) polyolefin vzniklý reakcí polyamidu (C4) s kopolymerem (C3) obsahujícím propylen a nenasycený monomer X, který je roubován nebo kopolymerován.
7. Trubka podle jakéhokoliv z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyolefin ve směsi polyamid/polyolefin, která tvoří vnitřní vrstvu zahrnuje (i) polyethylen typu LLDPE,

VLDPE nebo metalocenového typu a (ii) kopolymer ethylen/alkyl(meth)akrylát/maleátanhydridu.

8. Trubka podle jakéhokoliv z nároků 1 až 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyamid vnitřní vrstvy je vybrán z PA-11 a PA-12.
9. Trubka podle nároku 8 v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr (i) kopolymeru, který nese polyamidové strukturní jednotky a polyetherové strukturní jednotky nebo plastifikátor nebo modifikátor typu EPR proti (ii) polyamidu je mezi 5/95 a 60/40.
10. Trubka podle nároku 9 v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr (i) kopolymeru, který nese polyamidové strukturní jednotky a polyetherové strukturní jednotky nebo plastifikátor nebo modifikátor typu EPR proti (ii) polyamidu je mezi 10/90 a 30/70.
11. Trubka podle jakéhokoliv z předcházejících nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že tloušťka hliníkové vrstvy je mezi 0,01 mm a 1,5 mm.
12. Trubka podle nároku 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že tloušťka hliníkové vrstvy je mezi 0,02 mm a 0,5 mm.
13. Trubka podle nároku 12 v y z n a č u j í c í s e t í m, že tloušťka hliníkové vrstvy je mezi 50 μ m a 100 μ m.