(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118234617 A
(43)申请公布日 2024.06.21

(21)申请号 202280075428.5
(22)申请日 2022.09.22
(30)优先权数据
FR2110144 2021.09.27 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2022/051783 2022.09.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/047057 FR 2023.03.30
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 F·尼泽伊马纳 N·杜福尔 A·古皮尔 T·普伦维耶
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 李真
(51)Int.Cl.
B32B 1/08(2006.01)
B32B 27/08(2006.01)
B32B 27/22(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
B32B 27/34(2006.01)

权利要求书4页 说明书21页

(54)发明名称

用于输送氢气的具有低的可提取物含量的多层管状结构体

(57)摘要

本发明涉及旨在输送氢气的多层管状结构体(MLT),其由外向内包含至少一个阻隔层(1)和位于阻隔层以下的至少一个内部层(2),所述内部层(2)或所有的层(2)和位于阻隔层以下的其他可能的层含有平均0重量%至1.5重量%的增塑剂,分别相对于层(2)的组合物的总重量或层(2)和位于阻隔层以下的其他可能层的所有的组合物的总重量,所述内部层(2)具有小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%、特别地小于所述组合物的成分的总和的2重量%的可提取物含量,所述内部层(2)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:-以A表示的聚酰胺,其具有4至8.5、有利地4至7之间的以CA表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;-以B表示的聚酰胺,其具有7至10、有利地7.5至9.5之间的以CB表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;-以C表示的聚酰胺,其具有9至18、有利地10至18之间的以CC表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;条件是当所述内部层(2)包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B或C中的至少一种。

CN 118234617 A

1.旨在输送氢气的多层管状结构体(MLT),其由外向内包含至少一个阻隔层(1)和位于阻隔层以下的至少一个内部层(2),

所述内部层(2)、或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合平均含有0重量%至1.5重量%的增塑剂,分别相对于层(2)的组合物的总重量或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合物的组合的总重量,

根据标准CSA/ANSI CHMC 2:19测定,所述内部层(2)表现出小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%、特别地小于所述组合物的成分的总和的2重量%的可提取物的含量,

所述内部层(2)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

-以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以C_A表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

-以B表示的聚酰胺,并且以C_B表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

-以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以C_C表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

条件是当所述内部层(2)包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种。

2.如权利要求1中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述阻隔层选自EVOH层,含氟聚合物层、特别是PVDF层,以及PPA层。

3.如权利要求1和2中任一项所述的多层管状结构体(MLT),其中所述内部层(2)、或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的每一个均不含增塑剂。

4.如权利要求1至3之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中存在位于阻隔层以上的至少一个更外部的层(3),所述外部层(3)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,特别地所述脂肪族聚酰胺表现出9.5至18、有利地11至18的以每个氮原子计的平均碳原子数。

5.如权利要求4中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述外部层(3)包含0%至15%的增塑剂,相对于层(3)的组合物的总重量,或者其中组合的外部层包含平均0%至5%的增塑剂。

6.如权利要求4或5中所述的多层管状结构体(MLT),其中存在位于阻隔层以上的至少一个第二外层(3'),并且其优选地位于层(3)以上,所述层(3')是塑化的,所述增塑剂特别地以1.5重量%至15重量%的比例存在,相对于所述层的组合物的总重量;所述层(3')的厚度优选地占管状结构体的总厚度的最高达20%,特别是最高达200μm。

7.如权利要求6中所述的多层管状结构体(MLT),其中层(3')是最外层并且是塑化的唯一的层,一个或多个层(3)不含增塑剂。

8.如权利要求1至7之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中存在至少一个层(4),所述层(4)不含大于15重量%的增塑剂、优选地不含大于1.5重量%的增塑剂,相对于层(4)的成分的总重量;有利地,层(4)不含增塑剂,

所述层(4)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的

聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

-以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以C_A表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

-以B表示的聚酰胺,并且以C_B表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

-以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以C_C表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

条件是当所述层(4)包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种,

或所述层(4)为连接层,其厚度占(MLT)结构体的最高达15%,

所述层(4)位于阻隔层(1)和内部层(2)之间和/或外部层(3)和阻隔层(1)之间。

9.如权利要求8中所述的多层管状结构体(MLT),其中存在层(4'),所述层(4')主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

-以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以C_A表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

-以B表示的聚酰胺,并且以C_B表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

-以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以C_C表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

条件是当所述层(4')包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种,

或所述层(4')为连接层,其厚度占(MLT)结构体的最高达15%,

所述层(4')的所述至少一种聚酰胺可以与层(4)的所述聚酰胺相同或不同;

所述层(4')位于外部层(3)和阻隔层(1)之间,并且所述连接层(4)位于阻隔层(1)和内部层(2)之间。

10.如权利要求4至9之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的聚酰胺或外部层(3)的聚酰胺是完全脂肪族聚酰胺;优选地,内部层(2)的聚酰胺和外部层(3)的聚酰胺是完全脂肪族聚酰胺。

11.如权利要求1至10之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中存在第二阻隔层(5),所述第二阻隔层(5)与第一阻隔层(1)相邻或不相邻,并且位于所述阻隔层(1)以下。

12.如权利要求2至11之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述阻隔层为包含最高达27%的乙烯的EVOH层。

13.如权利要求2至11之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述阻隔层是包含抗冲改性剂的EVOH层。

14.如权利要求11和12之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)是EVOH层,且第二阻隔层(5)是PPA或含氟聚合物层,所述含氟聚合物特别为ETFE、EFEP或CPT类型的。

15.如权利要求1至14之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的聚酰胺是基于选自如权利要求1中定义的A、B或C的聚酰胺的组合物,特别是PA6,PA66,PA6/66,PA11,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

16.如权利要求4至15中之一所述的多层管状结构体(MLT),其中外部层(3)的聚酰胺是选自如权利要求1中定义的B或C的聚酰胺,特别是PA11,PA12,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

17.如权利要求1至16之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的聚酰胺是基于选自如权利要求1中定义的A、B或C的聚酰胺的组合物,特别是PA6,PA66,PA6/66,PA11,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤,并且外部层(3)的聚酰胺是选自如权利要求1中定义的B或C的聚酰胺,特别是PA11,PA12,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

18.如权利要求1至17之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的或其他层(2)中的至少一个的聚酰胺是传导性聚酰胺。

19.如权利要求9至18之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中层(4)和/或(4')的聚酰胺选自二元共混物:PA6和PA12、PA6和PA612、PA6和PA610、PA12和PA612、PA12和PA610、PA1010和PA612、PA1010和PA610、PA1012和PA612、PA1012和PA610,以及三元共混物:PA6、PA610和PA12;PA6、PA612和PA12;PA6、PA614和PA12。

20.如权利要求9至19之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中层(2)、(3)、(3')、(4)和(4')的至少一个包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

21.如权利要求4至20之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含三个层:(3)//(1)//(2),层(3)和/或(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(3)和/或(2)不含增塑剂。

22.如权利要求6至20之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含四个层:(3')//(3)//(1)//(2),层(3')如权利要求6中所定义,层(2)和/或(3)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)和/或(3)不含增塑剂。

23.如权利要求11至20之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包括五个层:

(3')//(3)//(1)//(5)//(2),其中层(1)为EVOH层,层(5)为PPA层,层(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)不含增塑剂,层(3)和(3')包含增塑剂;或

(3')//(3)//(1)//(2)//(5),其中层(1)为EVOH层,层(5)为PPA层,层(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)不含增塑剂,层(3)和(3')包含增塑剂;或

(3)//(4')//(1)//(4)//(2),其中层(3)如权利要求4中所定义,层(2)和(4)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)和/或(4)不含增塑剂,层(4')包含增塑剂。

24.如权利要求8至20之一中所述的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含层:

(3')//(3)//(4')//(1)//(4)//(2),其中层(3)和(3')如权利要求4和6中所定义,层(2)和(4)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)

和/或(4)不含增塑剂,层(4')包含增塑剂。

25.如权利要求1至24之一中所述的多层结构体,其特征在于在其一端或另一端,其包含聚酰胺连接器,所述连接器焊接至所述结构体。

26.如权利要求25中所述的结构体,其特征在于所述连接器的聚酰胺选自PA6、PA66、PA6/66、PA11、PA610、PA612或PA1012。

27.如权利要求1至26之一中所定义的多层管状结构体(MLT)用于输送氢气的用途。

用于输送氢气的具有低的可提取物含量的多层管状结构体

[0001] 本发明涉及表现出低含量的可提取物的多层管状结构体及其用于输送氢气的用途。

[0002] 本发明更特别地涉及存在于机动车辆内的管。这些管例如可以旨在用于输送氢气,以对燃料电池进料。

现有技术

[0003] 氢气代表了目前吸引众多制造商、特别是机动车辆制造商方面大量的兴趣的一个话题。追求的目标之一是提供污染性越来越少的车辆。因此,包含电池(battery)的电动或混动车辆旨在逐步替代热力车辆,诸如汽油或者柴油车辆。事实上,证明电池是车辆的相对复杂的组件。根据电池在车辆中的位置,可能必须保护其免受冲击和外部环境的影响,所述外部环境可处于极端温度和可变湿度下。还必须避免任何火灾的风险。

[0004] 进一步地,对于其运行温度来说重要的是不超过55℃,以便不破坏电池的单元电池(cell)和保持其使用寿命。相反,例如在冬天,可能必须提高电池的温度以优化其运行。

[0005] 此外,电动车辆今天仍然存在几个问题,即电池的范围,稀土金属在这些电池中的使用,所述稀土金属的资源不是取之不尽的,充电时间比加满油箱的时间段长得多,以及各个国家为了能够为电池充电的电力生产的问题。

[0006] 因此,氢气代表电池的替代品,因为氢气可通过燃料单元电池转化成电,可从而为电动车辆提供动力。

[0007] 因此,向燃料单元电池的进料氢气需要在车辆中的氢气存储罐和用于将氢气从罐输送到燃料单元电池的管道两者的存在。

[0008] 用于输送氢气的氢气罐或管道一般由金属或热塑衬里(或密封层)组成,其必须防止氢气的渗透。

[0009] 基本原理是将两个基本的功能即密封和机械强度分开,以彼此独立地管理它们。在这种类型的罐中,由热塑性树脂制成的衬里(或密封鞘)与由纤维(玻璃、芳纶、碳)组成的增强结构体(也称为增强鞘或层)相结合,其使得可在高得多的压力下运行,同时降低重量并且同时避免在发生严重外部攻击的情况下的爆炸性破裂的风险。

[0010] 氢气输送管道应尽可能限制氢气的渗透。

[0011] 它们必须表现出对氢气的低渗透性;这是因为管道的渗透性是限制管道的氢气损失的关键因素;

[0012] 在低温(-40至-60℃)下的良好的机械性质(疲劳);

[0013] 85℃下的热阻;

[0014] 然而,燃料单元电池对各种污染物非常敏感,这些污染物降低其性能品质和其耐用性。

[0015] 这些污染物可源自多种源:

[0016] 来自氢气本身,原因是其制造方法,

[0017] 来自罐和/或用于输送氢气的管道的制造,其中不同的天然成分(诸如挥发性有机

化合物或水)被特别地捕获在密封层的热塑性聚合物中,并且其将随后被与所述密封层接触的氢气提取,

[0018] 来自热塑性聚合物中存在的成分,所述成分能够随后被与所述密封层接触的氢气提取。

[0019] 根据Chen等人(A Review of PEM Hydrogen Fuel Cell Contamination:Impact, Mechanisms And Mitigation,Journal of Power Sources,165(2007),739-756),在研究、开发和示范中用作燃料单元电池中的燃料的氢气主要源自可商购的来源。生产氢气的方法主要通过以下进行:从烃或含氧烃(包括来自天然气的甲烷和来自生物质的甲醇)开始重整,以及小有机分子的电解、部分氧化和硼氢化钠的水解。

[0020] 因此,与燃料单元电池一起使用的氢气输送管道不仅必须表现出以上所列的基本特征,而且在与所述罐和/或管道的密封层接触之后,氢气必须仅含有从所述密封层提取的最小(最少)的污染物。

[0021] 通过提供旨在输送氢气的本发明的多层结构体,解决了这一双重问题。

[0022] 本发明涉及旨在输送氢气的多层管状结构体(MLT),其由外向内包含至少一个阻隔层(1)和位于阻隔层以下的至少一个内部层(2),

[0023] 所述内部层(2)、或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合含有平均0重量%至1.5重量%的增塑剂,分别相对于层(2)的组合物的总重量或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合物的组合的总重量,

[0024] 所述内部层(2)表现出小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%、特别地小于所述组合物的成分的总和的2重量%的可提取物的含量,

[0025] 所述内部层(2)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

[0026] -以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以C_A表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0027] -以B表示的聚酰胺,并且以C_B表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

[0028] -以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以C_C表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0029] 条件是当所述内部层(2)包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种。

[0030] 如果旨在输送氢气的物体也用于储存氢气,则不会偏离本发明的范围。

[0031] 表述“层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合”意指位于阻隔层以下的存在的所有层。

[0032] 因此,发明人发现,一个或多个层内部层(也就是说位于阻隔层下面的一个或多个层)中不存在或者至少非常低比例的增塑剂,使得可大大降低氢气中存在的以及在氢气与内部层(2)接触后从内部层(2)提取的污染物的比例,而且在氢气中提取的所述污染物的总比例小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%、特别是小于2重量%。

[0033] 在一个实施方案中,可提取物的含量根据标准CSA/ANSI CHMC 2:19确定。

[0034] 在另一实施方案中,通过以下来确定可提取物的含量:在60℃下,用FAM-B型含醇

的汽油填充所述管状结构体,持续96小时,随后排空管状结构的所含物,将所述所含物过滤到烧杯中并允许蒸发,蒸发残留物然后被称量并对应于可提取物的含量。

[0035] 在还另一实施方案中,根据标准CSA/ANSI CHMC 2:19或通过以下来确定可提取物的含量:在60℃下,用FAM-B型含醇的汽油填充所述管状结构体,持续96小时,随后排空管状结构的所含物,将所述所含物过滤到烧杯中并允许蒸发,蒸发残留物然后被称重并对应于可提取物的含量。

[0036] 因此,本发明的多层结构体表现出良好的对氢气的渗透性和挥发性有机化合物(VOC)的低提取率。

[0037] 表述“所述内部层(2)满足氢气中存在的以及被氢气从所述内部层(2)提取的污染物的测试”意味着,氢气中存在的以及在与氢气接触后得自内部层(2)的污染物的比例,无论涉及罐还是管道,都不超过阻止燃料单元电池的正确运行的限值。

[0038] 标准CSA/ANSI CHMC 2:19给出了关于用于确定在使用期间在暴露于氢气期间的聚合物的顶部空间中的挥发性组分的程序的详细信息。

[0039] 表述“在氢气与后者接触之后”意味着,如上文一样,在使用期间暴露于氢气。

[0040] 设备

[0041] 测试设备必须包含以下元件(elements,要素):

[0042] (a)用于预浓缩气体样品的冷阱;

[0043] (b)与适当的选择性质量检测器串联连接的使用适当的柱的气相色谱仪;

[0044] (c)顶部空间小瓶(40ml),隔膜,环形封闭件和小瓶的密封件(剂);

[0045] (d)能够称重最高达60.0001g的分析天平;和

[0046] e)能够保持70±5℃的温度的对流烘箱。

[0047] 测试环境

[0048] 氢气的纯度

[0049] 调节用氢气必须具有已知的组成和已知的纯度,如下所述。

[0050] 用于填充测试腔(单元电池)的氢气的纯度最低必须符合标准ISO 14687:2019,第1至3部分,或SAE J2719(2015)。ISO 14687-2定义了最严格的氢气品质规范,具有在这些ISO标准中对于每种杂质的最低阈值(参见表1)。SAE J2719也适用于质子交换膜(PEM)燃料单元电池车辆,并且与ISO 14687-2一致。

[0051] [表1]

[0052]

特性		**限值**	
可燃指数	最小摩尔分数	99.97%	
非氢气总量	—	300	
单个污染物的最大浓度			
水	H_2O	5	
烃总量	基础CH_4	2	

[0053]

甲烷	CH_4	100	
氧	O_2	5	
氦	He	300	
氮和氩总量	N_2、Ar	300	
二氧化碳	CO_2	2	
一氧化碳、甲醛和甲酸总量	Σ CO + CH_2O + CH_2O_2	0.2	
一氧化碳	CO	0.2	
甲醛	CH_2O	0.2	
甲酸	CH_2O_2	0.2	
硫基(基于硫的)化合物总量	基础H_2S	0.004	
氨	NH_3	0.1	
卤化化合物总量	-	0.05	
（液体和固体）颗粒的最大浓度	-	1 mg/kg	

[0054] *所有值均以ppm(v/v)给出,除非另有说明

[0055] 测量和仪器

[0056] 进行氢气传输的速率的测量的温度必须控制在±1℃内。测试压力必须在测试值的1%内保持恒定。

[0057] 测试程序

[0058] 测试程序在标准ISO 14687:2019中的第5.6节中进行了描述。

[0059] 关于污染物

[0060] 术语“污染物”从所述污染物被氢气从所述密封层提取的时刻起的术语的宽泛含义被理解,并且已经不存在于被引入到所述多层结构体中以导致车辆的燃料单元电池运行的氢气中,例如原因在于获得氢气的方法。

[0061] 例如,术语“污染物”涵盖金属阳离子例如K^+、Cu^{2+}、Ni^{2+}和Fe^{3+},其可由在聚酰胺中使用的稳定剂产生,有机或金属稳定剂本身,增塑剂,低聚物,特别是己内酰胺及其环状二聚体1,8-二氮杂环十四烷-2,7-二酮(DCDD),挥发性有机化合物诸如NH_3,NO_x,SO_x,N_2,苯甲酸化合物,O_3,在制造密封层之后被聚酰胺吸收的水,脂肪物质例如油。

[0062] 因此,挥发性有机化合物不包括以上列表中提及的所有其他材料。

[0063] 在氢气中所述所提取的污染物的总比例小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%,特别地小于所述组合物的成分的总和的2重量%。因此,所述所提取的污染物的总比例不考虑源自制备氢气的方法或任何其他来源的污染物的比例。

[0064] 有利地,在氢气中所述所提取的污染物的总比例为0.01重量%至3重量%,特别地0.01重量%至2重量%,更特别地0.01重量%至1重量%,特别地0.01重量%至0.5重量%。

[0065] 在第一替代形式中,所提取的污染物选自增塑剂、稳定剂、低聚物、水、脂肪物质、挥发性有机化合物以及这些的混合物。

[0066] 有利地,在该第一替代形式中,每种单独的所提取的污染物的重量比例小于或等于1%。

[0067] 在该第一替代形式的一个实施方案中,所提取的污染物的构成如下:

[0068] 最高达1%的增塑剂,

[0069] 最高达0.5%的稳定剂,

[0070] 最高达1%的低聚物,

[0071] 最高达0.5%的水,

[0072] 最高达0.5%的脂肪物质,以及

[0073] 最高达0.5%的挥发性有机化合物,

[0074] 所提取的污染物的总和小于或等于所述组合物的成分的总和的3重量%,特别地小于所述组合物的成分的总和的2重量%。

[0075] 有利地,在该第一替代形式的该实施方案中,在氢气中所述所提取的污染物的总比例为0.01重量%至3重量%,特别地0.01重量%至2重量%,更特别地0.01重量%至1重量%,特别地0.01重量%至0.5重量%。

[0076] 更有利地,在该第一替代形式的该实施方案中,每种单独的所提取的污染物的重量比例小于或等于1%。

[0077] 在第二替代形式中,所提取的污染物选自稳定剂、水、油、挥发性有机化合物以及这些的混合物。

[0078] 有利地,在该第二替代形式中,每种单独的所提取的污染物的重量比例小于或等于0.5%。

[0079] 在该第二替代形式的一个实施方案中,所提取的污染物的构成如下:

[0080] 最高达0.5%的稳定剂,

[0081] 最高达0.5%的水,

[0082] 最高达0.5%的脂肪物质,以及

[0083] 最高达0.5%的挥发性有机化合物,

[0084] 污染物的总和小于或等于所述组合物的成分的总和的2重量%。

[0085] 有利地,在该第二替代形式的该实施方案中,在氢气中所述所提取的污染物的总比例占0.01重量%至2重量%,更特别地0.01重量%至1重量%,特别地0.01重量%至0.5重量%。

[0086] 更有利地,在该第二替代形式的该实施方案中,每种单独的所提取的污染物的重量比例小于或等于0.5%。

[0087] 关于阻隔层

[0088] 表述“阻隔层”表示具有对氢气的低渗透性和良好耐受性的特性的层,也就是说,阻隔层减缓氢气进入到结构体的其他层中或者甚至进入到结构体的外部。

[0089] 因此,阻隔层是这样的层,其首先并且最重要地是使得可不将过多的氢气通过扩散而损失到大气中,从而使得可避免爆炸和着火的问题。

[0090] 有利地,阻隔层(1)在23℃下对氢气是密封的,也就是说,在23℃下在0%相对湿度

(RH)下,在23℃下对氢气的渗透率小于100cc.mm/m^2.24h.atm。

[0091] 渗透率也可以(cc.mm/m^2.24h.Pa)来表示。

[0092] 然后须将渗透率乘以101 325。

[0093] 这些阻隔材料可以是具有低碳含量的聚酰胺,也就是说,其相对于氮原子(N)的平均碳原子(C)数小于9,其有利地是半结晶的且具有高的熔点,聚邻苯二甲酰胺(PPA),和/或非聚酰胺阻隔材料,诸如高度结晶聚合物,诸如乙烯和乙烯醇的共聚物(以下表示为EVOH),事实上甚至官能化氟化材料诸如官能化聚偏二氟乙烯(PVDF),乙烯和四氟乙烯的官能化共聚物(ETFE),乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的官能化共聚物(EFEP),官能化聚苯硫醚(PPS)或官能化聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)。如果这些聚合物未被官能化,则可添加中间连接层,以确保MLT结构体内良好的粘附性。

[0094] 在一个实施方案中,所述阻隔层(1)选自EVOH层、含氟聚合物层(特别是PVDF层)和PPA层。

[0095] 在这些阻隔材料中,EVOH是特别地有利的,特别是最富含乙烯醇共聚单体的那些,以及经过抗冲击改性的那些,因为它们使得可产生更坚固的结构体。

[0096] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)为EVOH层。

[0097] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中EVOH是包含最高达27%的乙烯的EVOH。

[0098] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中EVOH是包含抗冲改性剂的EVOH。

[0099] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)是聚邻苯二甲酰胺(PPA)层。

[0100] 术语“PPA”意指主要基于聚酰胺的组合物,所述聚酰胺包含大部分这样的单元,其包含至少一种芳族单体,特别是共聚酰胺6.T/x(其中x表示一种或多种共聚单体)类型的聚邻苯二甲酰胺,诸如来自DuPont的Zytel HTN产品,诸如来自EMS的Grivory HT产品,诸如来自Solvay的Amodel产品,诸如来自Kuraray的Genestar产品,诸如基于coPA6T/6I、coPA6T/66、coPA6T/6、coPA6T/6I/66、PPA9T、coPPA9T/x、PPA10T、coPPA10T/x的PPA组合物。

[0101] 关于聚酰胺

[0102] 根据本专利申请,术语“聚酰胺”(也表示为“PA”)针对:

[0103] -均聚物,

[0104] -共聚物,或共聚酰胺,其基于不同的酰胺单元,例如,具有得自内酰胺-6和内酰胺-12的酰胺单元的共聚酰胺6/12,

[0105] -聚酰胺合金,条件是聚酰胺是主要成分。

[0106] 还存在宽泛含义内的一类共聚酰胺,虽然不是优选的,但也在本发明的范围内。它们为这样的共聚酰胺,其不仅包含酰胺单元(所述酰胺单元会是主导的,因此事实是它们被视为宽泛含义内的共聚酰胺),还包含非酰胺性质的单元,例如醚单元。最著名的实例是PEBA或聚醚嵌段酰胺,以及它们的共聚酰胺-酯-醚、共聚酰胺-醚或共聚酰胺-酯变体。在这些中,可提及PEBA-12(其中的聚酰胺单元与PA12的聚酰胺单元相同)和PEBA-6.12(其中的聚酰胺单元与PA6.12的聚酰胺单元相同)。

[0107] 均聚酰胺、共聚酰胺和合金还通过它们的以每个氮原子计的碳原子数来区分,已知有与酰胺(-CO-NH-)基团同样多的氮原子。

[0108] 具有高碳含量的聚酰胺是具有高含量的相对于氮(N)原子的碳(C)原子的聚酰胺。这些是具有约至少9个以每个氮原子计的碳原子的聚酰胺,例如,聚酰胺-9、聚酰胺-12、聚酰胺-11、聚酰胺-10.10(PA10.10)、共聚酰胺12/10.T、共聚酰胺11/10.T、聚酰胺-12.T或聚酰胺-6.12(PA6.12)。T代表对苯二甲酸。

[0109] 用于定义聚酰胺的命名法描述于标准ISO 1874-1:1992“Plastics-Polyamide (PA)moulding and extrusion materials-Part 1:Designation”,特别是在第3页(表1和2),并且为本领域技术人员所熟知。

[0110] 具有低碳含量的聚酰胺是具有低含量的相对于氮(N)原子的碳(C)原子的聚酰胺。这些是具有约小于9个以每个氮原子计的碳原子的聚酰胺,例如,聚酰胺-6、聚酰胺-6.6、聚酰胺-4.6、共聚酰胺-6.T/6.6、共聚酰胺6.I/6.6、共聚酰胺6.T/6.I/6.6或聚酰胺9.T。I代表间苯二甲酸。

[0111] 在PA-X.Y型的均聚酰胺的情况下,其中X表示从二元胺获得的单元,以及Y表示从二元酸获得的单元,以每个氮原子计的碳原子数是存在于得自二元胺X的单元和得自二元酸Y的单元的碳原子数的平均值。因此,PA6.12是具有9个以每个氮原子计的碳原子的PA,换言之C_9 PA。PA6.13为$C_{9.5}$。

[0112] 在共聚酰胺的情况下,以每个氮原子计的碳原子数根据相同的原理计算。计算是基于各种酰胺单元的摩尔比例进行的。在具有非酰胺型的单元的共聚酰胺的情况下,则只对酰胺单元的部分进行计算。因此,例如,对于PEBA-12,其是酰胺-12单元和醚单元的嵌段共聚物,以每个氮原子计的平均碳原子数会为12,如同对于PA12;对于PEBA-6.12,以每个氮原子计的平均碳原子数会为9,如同对于PA6.12。

[0113] 因此,具有高碳含量的聚酰胺(诸如聚酰胺PA12或11)难以粘合至EVOH聚合物、具有低碳含量的聚酰胺(诸如聚酰胺PA6)、或聚酰胺PA6与聚烯烃的合金(例如Arkema销售的Orgalloy®)。

[0114] 关于层(2)

[0115] 当只有一个层(2)存在时,其与氢气接触。

[0116] 在存在多个层(2)的情况下,内部层的一个可表现出大于1.5重量%的增塑剂的比例,但在这种情况下,高于1.5%的增塑剂的比例会通过层的厚度来补偿,所述层则会薄得多,使得存在于组合的内部层中增塑剂的平均值就不会超过1.5%。该层中增塑剂的比例则可最高达15%,但其厚度则不超过管的总厚度的10%;优选地,其不超过100μm。

[0117] 该薄得多的层可直接与阻隔层或是最内层接触,所述最内层则与氢气接触。

[0118] 表述“所述内部层(2)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺”意味着所述脂肪族类型的聚酰胺以大于50重量%的比例存在于层(2)中。脂肪族类型的聚酰胺是线性的,并且不是脂环族类型的。

[0119] 有利地,一个或多个层(2)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺还主要地包含脂肪族单元,即大于50%的脂肪族单元。

[0120] 有利地,一个或多个层(2)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺由大于75%的脂肪族单元组成;优选地,一个或多个层(2)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺完全是脂肪族

的。

[0121] 在有利的实施方案中,所述内部层(2)、或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的每一个含有0重量%至1.5重量%的增塑剂,分别相对于层(2)的组合物的总重量或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的组合物的每一个的总重量。

[0122] 在有利的实施方案中,在如上定义的多层管状结构体(MLT)中,所述内部层(2)、或层(2)和位于阻隔层以下的其他任选层的每一个均不含增塑剂。

[0123] 在该实施方案中,位于阻隔层下面的所有层都完全不含增塑剂,并且构成本发明的优选结构体之一。

[0124] 在一个实施方案中,层(2)或存在的多个层(2)的聚酰胺C的定义不包括PA12。

[0125] 有利地,在如上定义的多层管状结构体(MLT)中,内部层(2)的聚酰胺是基于选自如上定义的A、B或C的聚酰胺的组合物,特别是PA6,PA66,PA6/66,PA11,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤,并且外部层(3)的聚酰胺是选自如上定义的B或C的聚酰胺,特别是PA11,PA12,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

[0126] 在另一实施方案中,本发明涉及如下定义的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的或其他层(2)的至少一个的聚酰胺是传导性聚酰胺。

[0127] 当本发明的管状结构体包含多个层(2)时,传导性层是最内部的层,也就是说与氢气接触的层。

[0128] 有利地,在如上定义的多层管状结构体(MLT)中,内部层(2)的聚酰胺是基于选自如上定义的A、B或C的聚酰胺的组合物,特别是PA6,PA66,PA6/66,PA11,PA610,PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

[0129] 关于层(3)

[0130] 在有利的实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中存在位于阻隔层以上的至少一个更外部的层(3),所述外部层(3)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75%的脂肪族单元组成的聚酰胺,特别地所述脂肪族聚酰胺表现出9.5至18、有利地11至18的以每个氮原子计的平均碳原子数。

[0131] 表述“所述外部层(3)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺”意味着脂肪族类型的所述聚酰胺以大于50重量%的比例存在于层(3)中。脂肪族类型的聚酰胺是线性的,并且不是脂环族类型的。

[0132] 有利地,一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺还主要地包含脂肪族单元,即大于50%的脂肪族单元。

[0133] 有利地,一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺由大于75%的脂肪族单元组成;优选地,一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺完全是脂肪族的。

[0134] 有利地,一个或多个层(2)和一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺还主要地包含脂肪族单元,即大于50%的脂肪族单元。

[0135] 有利地,一个或多个层(2)和一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺

由大于75％的脂肪族单元组成;优选地,一个或多个层(2)和一个或多个层(3)的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺完全是脂肪族的。

[0136] 有利地,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中所述外部层(3)包含0％至15％的增塑剂,相对于层(3)的组合物的总重量,或者其中组合的外部层包含平均0％至5％的增塑剂。

[0137] 在一个或多个外部层(也就是说位于阻隔层以上的一个或多个层)中可具有更大比例的增塑剂,然而不会显著增加可提取物的比例。

[0138] 如上文已经针对层(2)所述,在存在多个层(3)的情况下,外部层中的一个可表现出更大比例的增塑剂,诸如15重量％,但在这种情况下,增塑剂的比例会通过层的厚度来补偿,所述层则会薄得多,使得存在于组合的内部层中增塑剂的平均值不超过5％。该层中增塑剂的比例则可最高达15％,但其厚度不超过管的总厚度的20％;优选地,其不超过200μm。

[0139] 关于层(3')

[0140] 有利地,本发明涉及多层管状结构体(MLT),其包含如上定义的层(3),其中存在位于阻隔层以上的至少一个第二外层(3'),并且其优选地位于层(3)以上,所述层(3')是塑化的,所述增塑剂特别地以1.5重量％至15重量％的比例存在,相对于所述层的组合物的总重量;所述层(3')的厚度优选地占管状结构体的总厚度的最高达20％,特别是最高达200μm。

[0141] 正如层(3)一样,层(3')主要包含脂肪族类型的聚酰胺,也就是说,脂肪族类型的所述聚酰胺以大于50重量％的比例存在于层(3')中。脂肪族类型的聚酰胺是线性的,并且不是脂环族类型的。

[0142] 有利地,一个或多个层(3')的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺还主要地包含脂肪族单元,即大于50％的脂肪族单元。

[0143] 有利地,一个或多个层(3')的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺由大于75％的脂肪族单元组成;优选地,一个或多个层(3')的脂肪族类型的所述主要的聚酰胺完全是脂肪族的。

[0144] 在另一实施方案中,本发明涉及多层管状结构体(MLT),其中一个或多个层(3)包含最高达1.5重量％的增塑剂,相对于所述层的组合物的总重量或层(3)的组合的组合物的总重量。

[0145] 有利地,多层管状结构体(MLT)包含仅一个层(3)并且不含增塑剂。

[0146] 有利地,多层管状结构体(MLT)包含仅一个层(3)和仅一个层(2),所述层(2)和(3)不含增塑剂。

[0147] 在另一实施方案中,本发明涉及多层管状结构体(MLT),其中位于阻隔层以上的所有层的增塑剂的含量为最多5重量％,相对于位于阻隔层以上的所有层的组合物的总重量。

[0148] 在另一实施方案中,本发明涉及多层管状结构体(MLT),其中层(3')是最外层并且是塑化的唯一的层,一个或多个层(3)不含增塑剂。

[0149] 增塑剂的比例可占层(3')的组合物的总重量的最高达15重量％。增塑剂的比例越大,层(3')就越薄,其中所述层(3')的厚度优选地占管状结构体的总厚度的最高达20％,特别是最高达200μm。

[0150] 有利地,多层管状结构体(MLT)从外向内由(3')//(3)//(1)//(2)四个层组成,层(3')是按上述比例塑化的唯一的层,层(3)和层(2)不含增塑剂。

[0151] 从外向内由(3')//(3)//(1)//(2)四个层组成多层管状结构体(MLT)表现出在t＝0时具有这样的断裂伸长率的优点,当结构体非常干燥、具有0％至30％相对湿度的非常低的含水量时,所述断裂伸长率非常好,并且特别优于层(3')、(3)和(2)不含增塑剂的结构体。

[0152] 有利地,在后一种实施方案中,层(3')是最外层,并且后者的聚酰胺是长链聚酰胺,即具有9.5至18的以每个氮原子计的平均碳原子数(表示为Cc),层(3)位于阻隔层和层(3')之间,并且该层(3)的聚酰胺是短链聚酰胺,即具有4至9的以每个氮原子计的平均碳原子数(表示为Ca)。

[0153] 有利地,在后一种实施方案中,层(3')具有100至200μm的厚度,层(3)表现出至少200μm的厚度,以及层(1)表现出100至200μm的厚度。

[0154] 有利地,在后一种实施方案中,层(3')是最外层,并且后者的聚酰胺是长链聚酰胺,即具有9.5至18的以每个氮原子计的平均碳原子数(表示为Cc),层(3)位于阻隔层和层(3')之间,并且该层(3)的聚酰胺是短链聚酰胺,即具有4至9的以每个氮原子计的平均碳原子数(表示为Ca),层(3')具有100至200μm的厚度,层(3)表现出至少200μm的厚度,并且层(1)表现出100至200μm的厚度。

[0155] 有利地,多层管状结构体(MLT)从外向内由(3')//(3)//(1)//(2)//(2')五个层组成,层(3')是按上述比例塑化的唯一的层,层(3)和层(2)和(2')不含增塑剂,层(2')为如针对(2)层所定义的但不同于层(2)的聚酰胺的聚酰胺。这种类型的结构体使得可在湿度非常低的条件下提高断裂伸长率,而不使结构体过度僵硬。

[0156] 无论层的数量:三个、四个、五个还是更多个,优选的管状结构体是含有尽可能少的增塑剂、并且优选地在最内部层(也就是最靠近流体的层)中含有最少量的增塑剂的那些。这些结构体可为如下:

[0157] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前50％,不含超过1.5％的增塑剂。

[0158] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前75％,不含超过1.5％的增塑剂。

[0159] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前85％,不含超过1.5％的增塑剂。

[0160] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前50％,不含增塑剂。

[0161] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前75％,不含增塑剂。

[0162] -多层管状结构体(MLT),其从与氢气接触的内部面开始,在其厚度的前85％,不含增塑剂。

[0163] 关于层(4)和层(4')

[0164] 在另一实施方案中,本发明涉及一种如上定义的多层管状结构体(MLT),其中存在至少一个层(4),所述层(4)不含大于15重量％的增塑剂、有利地不大于1.5重量％的增塑剂,相对于层(4)的成分的总重量;有利地,层(4)不含增塑剂,所述层(4)主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺,或由大于75％的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

[0165] -以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以CA表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0166] -以B表示的聚酰胺,并且以CB表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

[0167] -以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以CC表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0168] 条件是当所述层(4)包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种,

[0169] 所述层(4)位于阻隔层(1)和内部层(2)之间和/或外部层(3)和阻隔层(1)之间;

[0170] 或所述层(4)为连接层,其厚度占(MLT)结构体的最高达15%。

[0171] 层(4),当其不是连接层时,是如针对层(2)、(3)和(3')所定义的脂肪族类型的聚酰胺。

[0172] 有利地,本发明的管状结构体是四层结构体,其从外向内由以下的层组成:(3)//(4)//(1)//(2),层(3)如上被塑化最高达15%并且是薄的,并且层(4)当其不同于如上定义的连接层时不含增塑剂,以及层(2)。

[0173] 有利地,本发明的管状结构体是四层结构体,其从外向内由以下的层组成:(3)//(1)//(4)//(2),层(3)如上被塑化最高达15重量%并且优选是薄的,并且层(4)当其不同于如上定义的连接层时不含增塑剂,以及层(2)。

[0174] 然而,被塑化最高达15重量%的该层(3)不能太薄,否则阻隔层就不够集中,并且MLT结构体在冲击方面就具有不够好的风险。另一方面,如果层(3)和层(1)之间有额外的厚的(非塑化的)层,层(3)就可以非常薄,使得层(1)不会过分偏离中心。

[0175] 在这两个类型的四层结构体中,还可以存在另外的层(2')和/或层(3')。

[0176] 所述层(4)也可以是连接物,如特别是在专利EP 1 452 307和EP 1 162061、EP 1 216 826和EP 0 428 833中所描述的。

[0177] 不直接言明地,层(3)和(1)、或(1)和(2)粘合在一起。连接层旨在插入不粘合在一起或难以粘合在一起的两个层之间。

[0178] 连接物可以为,例如(但不限于此),基于50%的具有16 000的Mn的共聚酰胺6/12(重量比为70/30)、以及50%的具有16 000Mn的共聚酰胺6/12(重量比为30/70)的组合物,基于用马来酸酐接枝的PP(聚丙烯)(以来自Mitsui名称为Admer QF551A)的组合物,基于PA610(Mn为30000,并且定义见别处)、以及36%的PA6(Mn为28 000)、以及1.2%的有机稳定剂(其由0.8%的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2%的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2%的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin312组成)的组合物,基于PA612(Mn为29 000,定义见别处)、以及36%的PA6(Mn为28 000,定义见别处)、以及1.2%的有机稳定剂(其由0.8%的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2%的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2%的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物,基于PA610(Mn为30 000,定义见别处)、以及36%的PA12(Mn为35 000,定义见别处)、以及1.2%的有机稳定剂(其由0.8%的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2%的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2%的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物,基于40%的PA6(Mn为28 000,定义见别处)、40%的PA12(Mn为35 000,定义见别处)、以及20%的官能化EPR

Exxelor VA1801(Exxon)、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物,或者基于40％的PA6.10(Mn为30 000,定义见别处)、40％的PA6(Mn为28 000,定义见别处)、以及20％的重量比68.5/30/1.5的乙烯/丙烯酸乙酯/酸酐类型的抗冲改性剂(190℃下、2.16kg下的MFI为6)、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物。

[0179] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中存在层(4'),所述层(4')主要包含至少一种脂肪族类型的聚酰胺或由大于75％的脂肪族单元组成的聚酰胺,所述脂肪族聚酰胺选自:

[0180] -以A表示的聚酰胺,其表现出4至8.5、有利地4至7的以CA表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0181] -以B表示的聚酰胺,并且以CB表示的以每个氮原子计的平均碳原子数为7至10、有利地7.5至9.5;

[0182] -以C表示的聚酰胺,其表现出9至18、有利地10至18的以CC表示的以每个氮原子计的平均碳原子数;

[0183] 条件是当所述层(4')包含至少三种聚酰胺时,排除所述聚酰胺A、B和C中的至少一种,

[0184] 或所述层(4')为连接层,其厚度占(MLT)结构体的最高达15％,

[0185] 所述层(4')的所述至少一种聚酰胺可以与层(4)的所述聚酰胺相同或不同;

[0186] 所述层(4')位于外部层(3)和阻隔层(1)之间,并且所述连接层(4)位于阻隔层(1)和内部层(2)之间;

[0187] 层(4')可或可不含有增塑剂。有利地,其不含增塑剂,就像层(2)和层(4)一样,层(3)被塑化但是是薄的,如上文所定义的。

[0188] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中内部层(2)的聚酰胺或外部层(3)的聚酰胺是完全脂肪族聚酰胺;优选地,内部层(2)的聚酰胺和外部层(3)的聚酰胺是完全脂肪族聚酰胺。

[0189] 有利地,在如上文定义的多层管状结构体(MLT)中,层(4)和/或(4')的聚酰胺是表现出10个或更多的以每个氮原子计的平均碳原子数的聚酰胺和表现出6个或更少的以每氮原子平均碳原子数的聚酰胺(例如PA12和PA6)与酸酐官能化(共)聚烯烃的共混物。

[0190] 有利地,在上文定义的多层管状结构体(MLT)中,层(4)和/或(4')的聚酰胺选自二元共混物:PA6和PA12、PA6和PA612、PA6和PA610、PA12和PA612、PA12和PA610、PA1010和PA612、PA1010和PA610、PA1012和PA612、PA1012和PA610,以及三元共混物:PA6、PA610和PA12;PA6、PA612和PA12;PA6、PA614和PA12。

[0191] 关于层(5)

[0192] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中存在第二阻隔层(5),所述第二阻隔层(5)与第一阻隔层(1)相邻或不相邻,并且位于所述阻隔层(1)以下。

[0193] 特别是对于含醇汽油,以及非常特别是对于含有甲醇的那些,为了进一步限制汽

油向大气中的扩散和/或减少可提取物的含量,放置第二阻隔层是有利的。

[0194] 第二阻隔层与第一阻隔层(1)不同。

[0195] 关于第二阻隔层

[0196] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)为EVOH层,并且第二阻隔层(5)为PPA或含氟聚合物层,含氟聚合物特别为ETFE、EFEP或CPT类型。

[0197] 有利地,阻隔层(1)是EVOH层,并且第二阻隔层(5)是PPA层。

[0198] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)为EVOH层,并且第二阻隔层(5)为PPA层。

[0199] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中阻隔层(1)为EVOH层,并且第二阻隔层(5)为含氟聚合物层,含氟聚合物特别为ETFE、EFEP或CPT类型。

[0200] 有利地,在如上定义的多层管状结构体(MLT)中,外部层(3)的聚酰胺是选自如上定义的B或C的聚酰胺,特别是PA11、PA12、PA610、PA612或PA1012,对应的共聚酰胺以及所述聚酰胺或共聚酰胺的共混物,得自内酰胺的聚酰胺有利地被洗涤。

[0201] 各种结构的实施方案

[0202] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中层(2)、(3)、(3')、(4)和(4')中的至少一个包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

[0203] 很明显,抗冲改性剂或添加剂不是增塑剂。

[0204] 有利地,层(2)和层(3)包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

[0205] 有利地,层(2)、(3)和层(3')包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

[0206] 有利地,层(2)、(3)、(3')和(4')包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

[0207] 有利地,层(2)、(3)、(3')、(4)和(4')包含至少一种抗冲改性剂和/或至少一种添加剂。

[0208] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含三个层:(3)//(1)//(2),层(3)和/或(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(3)和/或(2)不含增塑剂。

[0209] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含四个层:(3')//(3)//(1)//(2),层(3')如上文所定义,层(2)和/或(3)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)和/或(3)不含增塑剂。

[0210] 在另一实施方案中,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含五个层:

[0211] (3')//(3)//(1)//(5)//(2),其中层(1)为EVOH层,层(5)为PPA层,层(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)不含增塑剂,层(3)和(3')包含增塑剂;或

[0212] (3')//(3)//(1)//(2)//(5),其中层(1)为EVOH层,层(5)为PPA层,层(2)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)不含增塑剂,层(3)和(3')包含增塑剂;或

[0213] (3)//(4')//(1)//(4)//(2),其中层(3)如权利要求3所定义,层(2)和(4)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)和/或(4)不含增塑剂;层(4')包含增塑剂;特别是,层(4')不含增塑剂。

[0214] 根据另一实施方案,本发明涉及如上定义的多层管状结构体(MLT),其中所述结构体按以下顺序包含以下的层:

[0215] (3')//(3)//(4')//(1)//(4)//(2),其中层(3)和(3')如上文所定义,层(2)和(4)不含有大于1.5重量%的增塑剂,相对于各层的组合物的总重量;特别是,层(2)和/或(4)不含增塑剂;层(4')包含增塑剂;特别是,层(4')不含增塑剂。

[0216] 特别地,上文六层结构体的所述层(3')是塑化的,所述增塑剂特别地以1.5重量%至15重量%的比例存在,相对于所述层的组合物总重量;所述层(3')的厚度优选地占管状结构体的总厚度的最高达20%,特别是最高达200μm;特别是,层(3')是最外层并且是塑化的唯一的层,层(一个或多个)(3)不含增塑剂。

[0217] 根据另一方面,本发明涉及上文定义的多层结构体,其特征在于在其一端或另一端,其包含聚酰胺连接器,所述连接器焊接至所述结构体。

[0218] 焊接可以例如通过激光的方式进行。

[0219] 聚酰胺选自上文定义的脂肪族聚酰胺和半芳族聚酰胺,特别是式X/YAr的半芳族聚酰胺,如EP 1 505 099中所述,特别是式A/XT的半芳族聚酰胺,其中A选自从氨基酸获得的单元、从内酰胺获得的单元和对应于式(Ca二胺).(Cb二酸)的单元,其中a代表二胺的碳原子数并且b代表二酸的碳原子数,a和b各自在4和36之间,有利地在9和18之间,(Ca二胺)单元选自直链或支链脂族二胺、脂环族二胺和烷基芳族二胺,并且(Cb二酸)单元选自直链或支链脂族二酸、脂环族二酸和芳族二酸;

[0220] XT表示从Cx二胺和对苯二甲酸的缩聚获得的单元,其中x代表Cx二胺的碳原子数,x在5和36之间,有利地在9和18之间,特别是式A/5T、A/6T、A/9T、A/10T或A/11T的聚酰胺,A如上所定义,特别是选自以下的聚酰胺:PA MPMDT/6T,PA11/10T,PA 5T/10T,PA 11/BACT,PA 11/6T/10T,PA MXDT/10T,PA MPMDT/10T,PA BACT/10T,PA BACT/6T,PA BACT/10T/6T,PA 11/BACT/6T,PA 11/MPMDT/6T,PA 11/MPMDT/10T,PA 11/BACT/10T,PA 11/MXDT/10T,或者PA 11/5T/10T。

[0221] T对应于对苯二甲酸,MXD对应于间二甲苯二胺,MPMD对应于甲基五亚甲基二胺并且BAC对应于双(氨基甲基)环己烷。

[0222] 在一个实施方案中,将PA12从构成所述连接器的脂肪族聚酰胺中排除。

[0223] 在另一实施方案中,所述连接器的脂肪族聚酰胺选自PA6、PA66、PA6/66、PA11、PA610、PA612或PA1012、特别是PA11。

[0224] 在一个实施方案中,所述连接器由上文定义的聚酰胺组合物组成,所述组合物为纤维填充组合物。

[0225] 在一个实施方案中,纤维可以是无机来源的、有机来源的或植物来源的。

[0226] 在无机来源的纤维中,可提及例如碳纤维、玻璃纤维、玄武岩或玄武岩基(基于玄武岩的)纤维、氧化硅纤维或碳化有机硅纤维。在有机来源的纤维中,可提及例如基于热塑性或热固性聚合物的纤维,诸如半芳族聚酰胺纤维、芳纶纤维或聚烯烃纤维。

[0227] 有利地,纤维是玻璃纤维和/或碳纤维。

[0228] 根据另一方面,本发明涉及上文定义的多层管状结构体(MLT)用于输送氢气的用途。

实施例

[0229] 现在将通过以下实施例更详细地描述本发明,这不是限制性的。

[0230] 以下组合物是根据本领域技术人员熟知的用于形成本发明的结构体的内部层(2)的技术制备的(表1)。

[0231] [表1]

[0232]

组成	I1	I2	I3	I4	I5	C1	C2
PA11	100%		99.7%	90%	89.7%	86%	
PA11/10T		70%					65%
增塑剂	0	0%	0	0	0	13%	10%
抗冲改性剂	0%	30%	0%	10%	10%	0%	35%
添加剂	0%	0%	0.3%	0%	0.3%	0%	0%

[0233] I1至I2:本发明的组合物

[0234] C1至C2:对比组合物

[0235] PA11:PA11是具有45 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺11。熔点为190℃,以及其熔化焓为56J/g。

[0236] PA11/10T:Rilsan HT(Arkema)

[0237] 增塑剂:BBSA(正丁基苯磺酰胺)

[0238] 抗冲改性剂:Lotader® 4700(50%)+Lotader® AX8900(25%)+Lucalene®3110(25%)

[0239] 添加剂:稳定剂

[0240] 通过挤出制备以下结构体:

[0241] 多层管是通过共挤出生产的。使用的是McNeil多层挤出工业线,其配备有5个挤出机,所述挤出机连接至带有螺旋芯轴的多层挤出机头。

[0242] 使用的螺杆是单挤出螺杆,其具有适合聚酰胺的螺杆特征。除5个挤出机和多层挤出机头外,挤出线包含:

[0243] -位于共挤机头的末端的模头-冲模(die-punch)组件;模头的内径和冲模的外径是根据要生产的结构体和组成结构体的材料、以及管的尺寸和挤出线的速度来选择的;

[0244] -具有可调节的真空度的真空罐。在该罐中流通着一般维持在20℃的水,水中浸没有量规(gauge),这使得将管成形为其最终尺寸。量规的直径与要生产的管的尺寸相适应,对于具有8mm的外径和1mm的厚度的管,量规的直径典型地为8.5至10mm;

[0245] -一系列的冷却罐,其中水被维持在约20℃,这使得可沿着从机头到牵伸台的路径将管冷却。

[0246] -直径测量仪;

[0247] -牵伸台。

[0248] 具有5个挤出机的配置用于生产从2个层至5个层范围的管。在层数少于5个层的结构体的情况下,则对多个挤出机进料相同的材料。

[0249] 在包含6个层的结构体的情况下,连接额外的挤压机,并将螺旋芯轴添加到现有的机头,视角在于生产与氢气接触的内部层。

[0250] 在测试之前,为了向管提供最佳性质和良好的挤出品质,确认了挤出的材料在挤出前具有小于0.08%的残余的水分含量。如果不是这种情况,则在测试前进行将材料干燥的额外的步骤,一般是在真空干燥器中,在80℃下过夜。

[0251] 挤出参数稳定后,将符合本专利申请所述特性的管移走,管的目标尺寸不再随时间变化。直径由安装在生产线末端的激光直径测量仪监控。

[0252] 一般地,生产线速度典型地为20m/min。其一般地在5和100m/min之间变化。

[0253] 挤出机的螺杆速度取决于层的厚度和螺杆的直径,如对于本领域的技术人员已知的。

[0254] 一般地,应调整设备(机头和连接器)的物品和挤出机的温度以充分地高于所考虑的组合物的熔点,使得其保持熔融状态,由此防止其凝固和堵塞机器。

[0255] 对于不同的参数对管状结构体进行了测试(表2)。

[0256] 测定了可提取物的量,并评估了阻隔性质。

[0257] 通过与含醇汽油接触(“强洗(strong washing)”)而测量的可提取物的含量使得可模拟H_2输送管道历经数年的使用。所用程序如表3中所述。表3显示了所使用的测试和结果的分类。

[0258] 表2

[0259]

实施例和对比例	可提取物	阻隔性
对比例 1: PA12-TL/连接物/EVOH/连接物/PA12-TL 400/50/150/50/350 μm	> 50	良好
对比例 2: PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/连接物-NoPlast/PA11-TL 400/50/150/50/350 μm	> 30	良好
对比例 3: PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/连接物-NoPlast/PA610-TL 400/50/150/50/350 μm	> 30	良好
实施例 1: PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/连接物-NoPlast/PA610-NoPlast 400/50/150/50/350 μm	< 5.5	良好
实施例 2: PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/粘合剂-NoPlast/PA612-NoPlast 400/50/150/50/350 μm	< 6	良好
实施例 3 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/连接物-NoPlast/coPA612-6T-NoPlast 400/50/150/50/350 μm	< 6	良好
实施例 4 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/PA6-NoPlast 400/50/150/400 μm	< 6	良好
实施例 5 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/PA610-NoPlast 400/50/150/400 μm	< 5.5	良好
实施例 6 PA610-NoPlast/EVOH/PA610-NoPlast	< 5.5	良

[0260]

450/150/400 μm		好
实施例 7 PA11-TL/PA610-NoPlast/EVOH/PA610-NoPlast 150/300/150/400 μm	< 5.5	良好
实施例 8 PA11-TL/PA610-NoPlast/EVOH/PA610-NoPlast/PA11-NoPlast 150/300/150/250/150 μm	< 5.5	良好
实施例 9 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH/连接物-NoPlast/PA610-NoPlast 550/50/150/50/200 μm	< 4.5	良好
实施例 10 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOH24/连接物-NoPlast/PA610-NoPlast 400/50/150/50/350 μm	< 5.5	非常好
实施例 11 PA12-NoPlast/连接物-NoPlast/EVOHhi/连接物-NoPlast/PA610-NoPlast (550/50/150/50/200 μm)	< 4.5	良好
实施例 12 PA12-TL/连接物/EVOHhi/连接物-NoPlast/PA610-NoPlast 550/50/150/50/200 μm	< 5.5	良好
实施例 13 PA12-TL/连接物 2/EVOHhi/连接物 2-NoPlast/PA610-NoPlast 550/50/150/50/200 μm	< 5.5	良好
实施例 14 PA12-TL/连接物/EVOHhi/连接物-NoPlast/PA612-NoPlast 550/50/150/50/200 μm	< 6	良好
实施例 15 PA12-TL/PPA10T/PA11-NoPlast 600/250/150 μm	< 5	界限
实施例 16 PA12-TL/连接物/EVOH/PA610-NoPlast/PPA10T 350/50/100/400/100 μm	< 3	非常好
实施例 17 PA12-TL/连接物/EVOH/PPA10T/PA610-NoPlast 350/50/100/100/400 μm	< 5.5	非常好
实施例 18 PA12-TL/连接物/EVOH/PA610-NoPlast/EFEPc 350/50/100/400/100 μm	< 3	非常

		好
实施例 19 PA11-TL/PA610-NoPlast/EVOH/PA610-NoPlast/PA11cond-NoPlast 400/50/150/300/100 μm	< 5.5	良好
[0261] 实施例 20 PA11-NoPlast/EVOH/PA11-NoPlast 550/150/300	< 5	良好
实施例 21 PA11-NoPlast/连接物 PVDF/PVDF 800/100/100	< 3	非常好

[0262] 表3

性质	非常好 (VG)	良好 (G)	界限 (FG)	差 (P)
CE10 生物汽油阻隔性，60℃，g/m^2.24 h，阻隔 150 μm 厚	< 0.2	0.2 - 1	1 - 3	> 3
[0263] 可提取物：该测试由以下组成：用 FAM B 型含醇汽油填充的管在 60℃下持续 96 小时，然后将其排空并过滤到烧杯中，随后让其蒸发，并称量其残留物，后者必须小于或等于 6 g/m^2（的管内表面）。	< 4.5 g/m^2 的管表面（内 int 表面）	4.5 - 5.5 g/m^2 的管表面(内 int 表面)	5.5 - 6 g/m^2 的管表面(内 int 表面)	> 6 g/m^2 管表面（内 int 表面）

[0264] 对汽油的渗透性(生物汽油阻隔性)的测量是用CE10(异辛烷/甲苯/乙醇＝45/45/10体积%)根据重量法在60℃下测定的。

[0265] 在诱导(induction)时间段期间,瞬时渗透率为零,然后逐渐增加最高至平衡值,所述平衡值对应于连续运行条件下的渗透率值。在连续运行条件下获得的该数值被认为是材料的渗透率。

[0266] 根据标准CSA/ANSI CHMC 2:19,对从由上述组合物制造的多层结构体的多个内层提取到氢气中的污染物进行量化：

[0267] 具有基于组合物I1的密封层的多层结构体:<0.5%

[0268] 具有基于组合物I2的密封层的多层结构体:<0.5%

[0269] 具有基于组合物I3的密封层的多层结构体:<0.5%

[0270] 具有基于组合物I4的密封层的多层结构体:<0.5%

[0271] 具有基于组合物I5的密封层的多层结构体:<0.5%

[0272] 具有基于组合物C1的密封层的多层结构体:>3%

[0273] 具有基于组合物C2的密封层的多层结构体:>3%

[0274] 组成

[0275] PA12-TL:表示基于具有35 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺12(其含有6%的增塑剂BBSA(苄基丁基磺酰胺)和6%的酸酐官能化EPR Exxelor VA1801(Exxon))以及1.2%的有机稳定剂(其由0.8%的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2%的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2%的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物。该组合物的熔点为175℃。

[0276] PA12-NoPlast=没有增塑剂的PA12-TL(后者由相同百分比的PA12替换)。

[0277] PA11-TL:表示基于具有29 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺11(其含有5%的增塑剂BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6%的68.5/30/1.5的重量比的乙烯/丙烯酸乙酯/酸酐型的抗冲改性剂(190℃下、2.16kg下的MFI为6))以及1.2%的有机稳定剂(其由0.8%的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2%的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2%的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物。该组合物的熔点为185℃。

[0278] PA11-NoPlast=没有增塑剂的PA11-TL(后者被PA11替换)。

[0279] PA610-TL=PA610+12%的抗冲改性剂EPR1+有机稳定剂+10%的增塑剂

[0280] PA610-NoPlast=没有增塑剂的PA610-TL(后者被PA610替换)。

[0281] PA612-TL=PA612+12%的抗冲改性剂EPR1+有机稳定剂+9%的增塑剂

[0282] PA612-NoPlast=没有增塑剂的PA612-TL(后者被PA612替换)。

[0283] PA6-TL=PA6+12%的抗冲改性剂EPR1+有机稳定剂+12%的增塑剂

[0284] PA6-NoPlast=没有增塑剂的PA6-TL(后者被PA6替换)。

[0285] -PA12:具有35 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺12。熔点为178℃,以及其熔化焓为54kJ/m^2

[0286] -PA11:具有29 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺11。熔点为190℃,以及熔化焓为56kJ/m^2

[0287] -PA610:具有30 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺6.10。熔点为223℃,以及熔化焓为61kJ/m^2

[0288] -PA612:具有29 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺6.12。熔点为218℃,以及熔化焓为67kJ/m^2

[0289] -PA6:具有28 000的Mn(数均分子量)的聚酰胺6。熔点为220℃,以及其熔化焓为68kJ/m^2

[0290] -EPR1:表示来自Exxon的Exxellor VA1801类型的、具有9的MFI(230℃下,10kg下)、由酸酐-官能反应性基团官能化(以0.5重量%-1重量%)的EPR。

[0291] 有机稳定剂=1.2%的有机稳定剂,其由0.8%的酚(来自Great Lakes的Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸盐(酯)(来自Ciba的Irgafos 168)和0.2%的UV稳定剂(来自Ciba的Tinuvin 312)组成。

[0292] 增塑剂=BBSA(苄基丁基磺酰胺)

[0293] coPA612-6T-NoPlast=具有20摩尔%的6.T(因此80摩尔%的6.12)的coPA6.12/

6.T(该coPA具有235℃、5kg MFI＝(熔点＝200℃)+20％的EPR1+有机稳定剂

[0294] PPA10T＝具有60/40的摩尔比、熔点280℃的coPA10.T/6T+18％的EPR1+有机稳定剂

[0295] PA11cond-NoPlast＝具有15 000的Mn的PA11+9％的EPR1+22％的Ensaco 200型的炭黑

[0296] 连接物＝基于43.8％的PA612(定义见别处)、25％的PA6(定义见别处)、以及20％的EPR1型的抗冲改性剂、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)、以及10％的增塑剂BBSA(苄基丁基磺酰胺)的组合物。

[0297] 连接物-NoPlast＝基于48.8％的PA612(定义见别处)、30％的PA6(定义见别处)以及20％的EPR1型的抗冲改性剂、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物。

[0298] 连接物2＝基于43.8％的PA610(定义见别处)、25％的PA6(定义见别处)、以及20％的EPR1型的抗冲改性剂、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)、以及10％的增塑剂BBSA(苄基丁基磺酰胺)的组合物。

[0299] 连接物2-NoPlast＝基于48.8％的PA610(定义见别处)、30％的PA6(定义见别处)、以及20％的EPR1型的抗冲改性剂、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)、以及10％的增塑剂BBSA(苄基丁基磺酰胺)的组合物。

[0300] EVOH＝具有32％的乙烯的EVOH,EVAL FP101B型(Eval)

[0301] EVOH24＝具有24％的乙烯的EVOH,EVAL M100B型(Eval)

[0302] EVOHhi＝具有27％的乙烯并经抗冲改性的EVOH,EVAL LA170B型(Eval)

[0303] PPA10T/6T＝具有40mol％的6.T(300℃、5kg下的MFI＝8,且熔点为280℃)+15％的EPR1+有机稳定剂的coPA10.T/6.T

[0304] EFEPc＝来自Daikin的Neoflon RP5000AS型的官能化且传导性的EFEP

[0305] 连接物PA610+PA6。表示基于PA612(Mn为29 000,且定义见别处)和36％的PA6(Mn为28 000,且定义见别处)、以及1.2％的有机稳定剂(其由0.8％的来自Great Lakes的酚Lowinox 44B25、0.2％的来自Ciba的亚磷酸盐(酯)Irgafos 168和0.2％的来自Ciba的UV稳定剂Tinuvin 312组成)的组合物。

[0306] 表现出在阻隔层下、并且特别是与氢气接触的层中不含增塑剂的结构体对于可提取物的测试呈现出优异的结果,所述结果比与氢气接触的层被塑化的对比例要好得多。