



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96104316.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B29D 23 / 00

[43]公开日 1996年12月18日

[22]申请日 96.3.9

[30]优先权

[32]95.3.9 [33]FR[31]9502751

[71]申请人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 丹尼尔·西奥尔 奥利维尔·丹尼扎特  
布鲁诺·埃克利尔

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所  
代理人 巫肖南

B29C 65 / 54 // B29K 75 : 00

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于输送汽油的基于聚酰胺的管子

[57]摘要

本发明涉及一种包括一个内层和一个外层的管子，该内层包括聚酰胺和具有聚酰胺基质的聚烯烃的混合物，该外层包括聚酰胺，以及在所述的外层和内层之间任选的 EVOH 层。这些管子对于含有乙醇的汽油是特别的不可渗透的。

# 权 利 要 求 书

---

1、包括一个内层和一个外层的管子，该内层包括聚酰胺和具有聚酰胺基质的聚烯烃的混合物，该外层包括聚酰胺。

2、按照权利要求1的管子，其中该内层基质是由聚酰胺6、聚酰胺6,6或聚酰胺12制得的。

3、按照权利要求1或2的管子，其中该内层的聚烯烃是聚丙烯或乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的混合物。

4、按照权利要求1-3任意一项的管子，其中该外层的聚酰胺是PA-11或PA-12。

5、按照权利要求1-4任意一项的管子，其中粘合剂层放置在该内层和该外层之间。

6、按照权利要求5的管子，其外径在6和12 mm 之间，厚度在0.8和2 mm之间，内层至少为50  $\mu$ m，粘合剂层至少10  $\mu$ m和外层至少300  $\mu$ m。

7、按照权利要求1-6任意一项的管子，其中EVOH层放置在该内层和该外层之间。

# 说明书

---

## 用于输送汽油的基于 聚酰胺的管子

本发明涉及用于输送汽油的基于聚酰胺的管子，更具体地涉及用于汽车油箱输送汽油至发动机的管子，以及在加油站用于输送烃的管子。

由于安全和环境保护的原因，汽车制造商使汽油管子具有如下的机械性能：强度、柔韧性和增加的抗渗透性。管子必须尽可能的对汽油产品和它们的添加剂，特别是甲醇和乙醇是不可渗透的。

聚酰胺具有所有这些性能；除要显示良好的低温机械性能，聚酰胺必须加以增塑。但是塑化的聚酰胺对烃的不可渗透性比未增塑的聚酰胺要差，尤其是对无铅汽油。

本申请公司已经发现了对于汽油具有非常低的渗透性和具有良好机械性能的基于聚酰胺的管子。

本发明涉及包括一个内层和一个外层的管子，该内层包括聚酰胺和具有聚酰胺基质的聚烯烃的混合物，该外层包括聚酰胺。

可以用任何聚酰胺作为有关该内层的聚酰胺基质。

聚酰胺是指以下物质的缩合反应的产物：

— 一种或多种氨基酸如氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一酸、和12-氨基十二酸或一种或多种内酰胺如己内酰胺、庚内酰胺和 $\omega$ -十二碳内酰胺；

一种或多种二胺和二酸的盐或混合物，二胺如六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、间-亚二甲苯基二胺、双-对-氨基环己基甲烷和三甲基六亚甲基二胺，二酸类如间苯二酸、对苯二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸和十四双酸；

或生成共聚酰胺的所有这些单体的混合物。

可以用聚酰胺混合物。优选使用PA-6、PA-6, 6和PA 12。

聚烯烃是指含有烯烃单元如：乙烯、丙烯、1-丁烯单元等的聚合物。

作为例子可提到下列物质：

- 聚乙烯、聚丙烯和乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物。这些产物可以用不饱和的羧酸酐或不饱和环氧化物来接枝，不饱和的羧酸酐如马来酐，不饱和的环氧化物如甲基丙烯酸缩水甘油酯；

乙烯与选自下述物质的至少一种产品的共聚物：(i) 不饱和羧酸、它们的盐和它们的酯，(ii) 饱和羧酸的乙烯酯，(iii) 不饱和二羧酸、它们的盐、它们的酯、它们的半酯和它们的酐，和(iv) 饱和环氧化物。

这些乙烯共聚物可以用不饱和二羧酸酐或不饱和环氧化物接枝。

- 任选马来化的苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物。

可以使用两种或多种这些聚烯烃的混合物。

优选使用的是：

- 聚乙烯，

- 乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物，

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物，

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐的共聚物，马来酐是接枝

或共聚合的,

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物,  
甲基丙烯酸缩水甘油酯是接枝或共聚的,

- 聚丙烯。

推荐加入相容剂, 以便容易形成聚酰胺基质, 如果聚烯烃几乎没有或完全没有能使混溶更容易的官能团。

相容剂是一种已知的本身能与聚酰胺和聚烯烃相容的产品。

可以举出, 例如:

- 聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丁烯共聚物,  
所有这些产品用马来酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝,

- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐的共聚物, 马来酐是接枝  
或共聚合的,

- 乙烯/醋酸乙烯酯/马来酐的共聚物, 马来酐是接枝或共聚合  
的,

- 在上述两种聚合物中, 用甲基丙烯酸缩水甘油酯代替马来酐,

- 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物, 和任选的它们的盐,

- 聚乙烯、聚丙烯或乙烯-丙烯共聚物, 这些聚合物用一种有  
与胺基反应位点的产品来接枝; 这些接枝共聚物接着与聚酰胺类或  
只具有一个胺基末端的聚酰胺低聚物缩合。

这些产品在专利FR 2 291 225和EP 342 066中已有叙述, 本申  
请引入其内容。

在内层形成基质的聚酰胺的量, 是每5-50份聚烯烃, 可有50  
-95份。

相容剂的量是足以使聚烯烃以粒子形式分散在聚酰胺基质中的

量。最多可有聚烯烃的重量的20%。按照熔融态混合的常规技术(双螺杆、Buss、单螺杆),通过混合聚酰胺、聚烯烃和任选相容剂来制备这些内层聚合物。

该内层优选包括聚酰胺6(PA-6)或66(PA-6,6)基质,其中分散有低密度聚乙烯和乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酐(甲基丙烯酸缩水甘油酯)的粒状混合物,或粒状聚丙烯。

这些产品在专利US 5 070 145和EP 564 338中已作了叙述。

就聚丙烯而论,加入一种相容剂,该相容剂优选是主要单元为丙烯的乙烯/丙烯共聚物,该共聚物与马来酐接枝,然后接着与单胺己内酰胺低聚物缩合。

可以对该内层的这些聚酰胺和聚烯烃的混合物进行增塑,它们可以任选含有填料,如碳黑等。

在US专利5 342 886中已叙述这类聚酰胺和聚烯烃的混合物。

按照本发明的优选形式,在该内层中的聚酰胺的量是每100份聚酰胺/聚烯烃混合物。有50-75份聚酰胺。

下面给出所用混合物(重量%)的例子:

1) - 55至70%的PA-6

- 5至15%的乙烯-丙烯共聚物,该共聚物含有大量的与马来酐接枝的聚丙烯,然后接着与单胺己内酰胺低聚物缩合,

- 其余的由聚丙烯补到100%;

2) - 55至70%的PA-6

- 5至15%的至少一种乙烯与下列物质的共聚物: (i) (甲基)丙烯酸烷基酯或不饱和羧酸的乙烯酯和(ii) 不饱和羧酸酐或接枝或共聚合的不饱和环氧化物,

- 其余的为聚乙烯。

外层的聚酰胺可以选自上述提及的有关内层的聚酰胺。优选使用聚酰胺11或聚酰胺12。优选增塑外层聚酰胺。

可以使用常规的增塑剂，如丁苯磺酰胺(butylbenzenesulphonamide) (BBSA)，和包括聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。有羧酸端基的聚酰胺嵌段与聚醚二醇、或与聚醚二胺、或与这些聚醚类的混合物缩合反应得到这些嵌段聚合物。外层也可以含有抗氧剂添加剂和常规填料如碳黑。

希望该内层有效地粘合到外层上。两层之间没有粘合的管子加热成型时不易折叠或不易弯曲；这种情况下在操作过程中最薄的材料产生折痕。

此外，如果这两层没有彼此有效的粘附，可能在该两层之间发生蒸气缩合，最终导致管子最薄部分变形。另外，由于管子通过连接器互相连接，以及与汽油罐与汽化器连接，如果它们是两个分开的层，该连接器不能保证密封。最终，在内层厚度非常小且无粘接的情况下，在管子中的部分真空使内层不可逆变形，使得管子不能使用。

可以通过共挤压制造本发明的管子。如果内层不能充分的与外层粘附，可以在它们之间放置共挤压粘合剂。

所提及的粘合剂的例子如下：

- 聚乙烯、聚丙烯、乙烯和至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物、和这些聚合物的混合物，所有这些聚合物用不饱和羧酸酐接枝，该不饱和羧酸酐例如是马来酐。也可以使用这些接枝聚合物和这些未接枝的聚合物的混合物；

- 乙烯与选自下述产品的至少一种产品的共聚物: (i) 不饱和羧酸类、它们的盐和它们的酯, (ii) 饱和羧酸的乙烯酯, (iii) 不饱和二羧酸类、它们的盐、它们的酯、它们的半酯和它们的酐和 (iv) 不饱和环氧化物; 这些共聚物可以用不饱和二羧酸酐 (如马来酐) 或不饱和环氧化物 (如甲基丙烯酸缩水甘油酯) 接枝。

可以往一层或每层上加入一种产品, 该产品改进它们的粘附性而不必使用粘合剂层。这种产品可以是上述所描述的粘合剂。

在内层和外层之间放置其它的层, 并不脱离本发明的范围, 也就是说, 不是有内层/外层, 而是有内层/其它层/外层。如上述所解释的, 在粘合剂层情况下, 如果后两层之间的粘附不够, 也有必要在外层和外加层之间放置一层粘合剂。类似地, 在内层和外加层之间, 这另外的层可以由聚合物的混合物组成, 该聚合物源于本发明有缺点而不得不再造的管子。

按照本发明的另外的形式, 可以在内层和外层之间放置包括乙烯单元和乙烯基醇单元 (EVOH) 的聚合物层。

如上所述, 也可以使用粘合剂。

该结构:

优选使用内层/EVOH/粘合剂/外层。

考虑到管子把汽油从汽车油箱输送到发动机, 它们的外直径通常为6和12 mm, 它们的厚度在0.8至2 mm之间。内层至少50  $\mu$ m, 优选100 - 500  $\mu$ m。

任选的粘合剂层至少10  $\mu$ m, 优选20 - 100  $\mu$ m。

外层至少300  $\mu$ m, 优选400 - 800  $\mu$ m。任选的EVOH层可以在10和40  $\mu$ m之间。



这些管子可以用橡胶包覆，以使它们免于发动机的局部过热的影响。

作为在加油站用的管子，其外径通常为20-120 mm，它们的厚度为0.8-14 mm。粘合剂和内层的厚度仍与上述的厚度一致。可以用任何常规的方法加固该管子。

### 实施例

通过共挤塑制造8 mm外径和1 mm厚的管子。

520  $\mu\text{m}$ 的外层由PA-11(具有1.4 dl/g的粘度，于25°C下，由0.5 g在100 g间甲酚的溶液测得)组成，含有13%重量的BBSA并用碳黑来填充。

粘合剂80  $\mu\text{m}$ 厚，是两种乙烯共聚物的混合物，其中一种与丁烯，另一种与丙烯，它们用马来酐接枝，熔融指数为1，含有0.4%重量的酐。

内层为400  $\mu\text{m}$ 厚，是以下物质的混合物：

- 65份的PA-6，形成基质；
- 30份熔融指数为0.8 g/10 min的乙烯/丁烯的共聚物；
- 5份乙烯/丙烯酸乙酯/马来酐的共聚物，含有5%重量的丙烯酸酯和3%重量的酐，熔融指数为5。

### 机械性能

#### a) 冷冲击

按照标准DIN 73378, SAE J 844 和GM 213M, 在-40°C的冲击。

---

DIN 73378	SAE 5844	G.M. 213 M
-----------	----------	------------

---

在-40°C的冲击	没有断裂	没有断裂	没有断裂
-----------	------	------	------

---

在相同的试验条件下完全由该内层混合物制得的相同尺寸的单层管子，10次实验有10次断裂。

b) 在燃料中的伸长

在燃料循环试验中，完全由内层混合物制得的管子伸长5.2%。

在相同的试验中按照本发明的三层的管子只伸长2%。

渗透性

在40°C，用含有10%乙醇(参考TF 1)的燃料测定8×1 mm 的管子的渗透性，结果如下。

- 完全由本发明的外层聚合物制得的单层管子。

渗透性: 135 g/m<sup>2</sup>/天

- 按照本发明的三层管子

渗透性: 43 g/m<sup>2</sup>/天

- 与外层(PA-11)相同，但没有增塑剂的聚酰胺制得的单层管子。

渗透性: 33 g/m<sup>2</sup>/天

因此得到相当于未增塑的单层(PA-11)的渗透性，同时借助塑化的聚酰胺的外层和PA/聚烯烃的共混物的势垒效应，还保持良好的柔韧性。