



등록특허 10-2412269



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월24일
(11) 등록번호 10-2412269
(24) 등록일자 2022년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 1/02* (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 1/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0120901
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2020년09월03일
- (65) 공개번호 10-2018-0032189
(43) 공개일자 2018년03월29일
- (30) 우선권주장
16189917.4 2016년09월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080011632 A*
KR1020090094770 A*
US20040265527 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 높은 내침출성을 갖는 다층 중공체

(57) 요 약

하기 층:

I. PA612, PA610, PA1010, PA1012 및/또는 PA1212 및 그의 공중합체 및 그의 혼합물을 기재로 하는 성형 조성물로 구성된 내부 층 (층 I);

II. 임의로, 하기 성분:

- 0 내지 80 중량부의 PA6, PA66, PA6/66 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드,
- 0 내지 100 중량부의 폴리아민-폴리아미드 공중합체 및
- 0 내지 80 중량부의 PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드

를 기재로 하는 성형 조성물로 구성되며,

여기서 성분 a), b) 및 c)의 중량부의 총 합계는 100인

접착 촉진제 층 (층 II):

III. 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 성형 조성물로 구성된 층 (층 III)

을 포함하는 다층 중공체는 동일한 층 구조, 1 mm의 벽 두께 및 6 mm의 내부 직경을 갖는 다층 파이프에 대해 결정하였을 때, 0.2 g/m² 이하의 불용성 추출물 및 7.0 g/m² 이하의 가용성 추출물이 연료에의 최초 노출 시 전체 시스템으로서 다층 중공체로부터 세척되어 나오는 방식으로 실행된다.

(52) CPC특허분류
B32B 1/08 (2013.01)
B32B 27/306 (2013.01)
B32B 27/34 (2013.01)

(72) 발명자
레징, 마리오
독일 48703 슈태트론 키비트 8
하이밍크, 얀
독일 58332 슈벨름 유겐스트라쎄 2아

파르쥬, 올리비에
독일 45768 마를 암 바이어바흐 12
알트컴퍼, 슈테판
독일 46282 도르슈텐 알터 포스트베크 49

명세서

청구범위

청구항 1

하기 층:

I. PA11, PA12, PA612, PA610, PA1010, PA1012 또는 PA1212 또는 그의 공중합체 또는 그의 혼합물을 기재로 하는 성형 조성물로 구성된, 운반 또는 저장되는 매체와 직접적으로 접촉하도록 의도된 내부 층 (층 I);

II. 하기 성분:

- a) 0 내지 80 중량부의 PA6, PA66, PA6/66 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드,
- b) 0 내지 100 중량부의 폴리아민-폴리아미드 공중합체 및
- c) 0 내지 80 중량부의 PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드

를 기재로 하는 성형 조성물로 구성되며,

여기서 성분 a), b) 및 c)의 중량부의 총 합계는 100이고, 여기서 또한 성분 a) 및 b)의 총 합계에서 적어도 16 중량부는 카프로락탐 또는 헥사메틸렌디아민/아디프산의 조합, 또는 이들의 조합으로부터 유도된 단량체 단위로 이루어지고, 성분 b) 및 c)의 총 합계에서 적어도 20 중량부는 ω -아미노운데칸산, 라우로락탐, 헥사메틸렌디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합, 테칸-1,10-디아민/테칸-1,10-디오산의 조합, 테칸-1,10-디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합 또는 도데칸-1,12-디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합, 또는 이들의 조합으로부터 유도된 단량체 단위로 이루어진 것인

접착 촉진제 층 (층 II);

III. 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 성형 조성물로 구성된 층 (층 III)

을 포함하는 다층 중공체이며,

여기서 층 I의 성형 조성물 및 또한 층 II의 성형 조성물은 어떠한 가소제도 포함하지 않고,

여기서 층 II가 성분 a) 및 c)의 블렌드인 경우에, 블렌드는, 이들 2종의 폴리아미드가 말단 기를 통해 또는 아미드교환 반응을 통해 서로 어느 정도 반응하여 블록 공중합체를 제공하는 조건 또는 유효량의 성분 b)가 첨가되는 조건 하에 제조되고,

동일한 층 구조, 1 mm의 벽 두께 및 6 mm의 내부 직경을 갖는 다층 파이프에 대해 실험에 시험 f)로서 기재된 방법에 의해 결정하였을 때, 0.2 g/m² 이하의 불용성 추출물 및 7.0 g/m² 이하의 가용성 추출물이 연료에의 최초 노출 시 전체 시스템으로서 다층 중공체로부터 침출되어 나오며,

여기서 길이가 2 m인 파이프 절편은 FAM B 시험 연료 (DIN 51604-1/2에 따른 것)로 완전히 충전되고 폐쇄되고, 60°C에서 96시간 동안 저장되며, 냉각 후에, 상기 파이프는 비커에 비워지고, 20 ml의 FAM B로 행궈지며, 수득된 액체는 23°C에서 24시간 동안 저장되고, 그 후에 시험 액체는 감압 하에 23°C에서 여과되고, 20 ml의 FAM B를 통해 행궈지며, 여과된 매체는 실온의 흡 후드에서 증발되며(이는 청량에 의해 가용성 추출물을 제공함), 필터는 40°C에서 24시간 동안 건조되고 청량되고, 필터의 원래 중량과의 차이가 불용성 추출물을 결정하는데 사용되는 것인 다층 중공체.

청구항 2

제1항에 있어서, 층 I, II 및 III이 직접적으로 연속되는 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 층 I의 성형 조성물의 폴리아미드가 PA612인 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 4

제1항에 있어서, 바깥쪽에서 적어도 1개의 추가의 층, 또는 폴리아미드 성형 조성물로 이루어진 적어도 1개의 추가의 층이 인접해 있는 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 5

제4항에 있어서, 추가의 층이 층 II와 동일한 폴리아미드 조합을 포함하는 층 IV인 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 추가의 층 중 1개가 층 IV에 이어지는 층 V이며, 층 I과 동일한 폴리아미드를 기재로 하는 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중공 프로파일, 파이프, 또는 용기인 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 8

제7항에 있어서, 전기 전도성 층 및 엘라스토머 피복재로부터 선택된 1개 이상의 추가의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 9

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 시스템의 부품인 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 10

제9항에 있어서, 연료 라인 또는 연료 용기인 것을 특징으로 하는 다층 중공체.

청구항 11

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 다층 중공체를 포함하는 연료 시스템.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개별 층에 사용되는 성형 조성물의 선택을 통해 매우 높은 내침출성을 갖는 다층 중공체를 제공한다. 다층 중공체는 주로 액체 또는 기체상 매체의 안내 또는 저장을 위한 중공 프로파일, 예를 들어 파이프, 또는 용기이다.

배경 기술

[0002] 자동차에 액체 또는 기체상 매체의 전달을 위해 사용되는 가요성 파이프는 널리 공지되어 있다. 이 과제는 이 전에 폴리아미드 또는 다른 열가소성 성형 조성물로 제조된 단층 파이프에 의해 만족스럽게 해결되었다. 이들 단층 파이프의 경우에, 설치 후에 존재하는 기계적 특성, 예컨대 높은 파단 신율 및 높은 내충격성은, 심지어 자동차의 수명기간 동안에 걸쳐서, 한랭 또는 열의 효과에 의해 또는 매체와의 접촉에 의해 도관의 파괴를 유발할 정도로 유의하게 변경되지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0003] 보다 엄격한 환경 규제는 연료 라인으로서 사용하기 위한 단층 파이프 및 단일-층 연료 용기의 추가의 개발 및

사용의 중단을 유도하였다. 이들 경우 둘 다에서, 자동차 산업은 환경으로의 그의 배출물 감소를 위해 연료 부품과 관련하여 적절한 내연료성 뿐만 아니라, 개선된 장벽 효과를 요구한다. 이는, 예를 들어 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 (EVOH)가 장벽 층 물질로서 사용된 다층 중공체의 개발을 유도하였다. EVOH 층 뿐만 아니라, 지방 족 폴리아미드를 기재로 하는 추가의 층을 포함하는, 이러한 종류의 다층 복합체가 예를 들어 EP 1216826 A2로부터 공지되어 있다.

[0004] 폴리아미드는 그의 우수한 기계적 특성, 그의 낮은 수분 흡수 능력 및 환경 영향에 대한 그의 비감수성 때문에, 내부 층 및 외부 층 둘 다를 위한 유용한 물질이다. 그러나, EVOH는 폴리아미드 예컨대 PA11, PA12, PA1012 또는 PA1212와 비상용성이며, PA612와는 단지 낮은 상용성을 갖는다. 그러나, 인접한 층 사이의 접착은 필수적이고, 따라서 이는 단지 개재되는 접착 촉진제 층으로 보장될 수 있다. 자동차 산업에서는, 추가적으로 한동안 엔진실에서의 온도가 점점 더 높아지는 추세가 있었고, 따라서 이를 온도에서 사용되는 중공체의 안정성이 요구되었다. 따라서, 예를 들어 폴리올레핀을 기재로 하는 접착 촉진제 층을 포함하는 해결책은 그의 낮은 열 변형 내성 때문에 부적합하다. EP 1216 826 A2에서는 PA6, PA66 및 PA6/66으로부터 선택된 폴리아미드, 임의로 폴리아민-폴리아미드 공중합체, 및 PA11, PA12, PA612, PA1012 및 PA1212로부터 선택된 폴리아미드를 포함하는 접착-촉진 층의 사용을 통해 이 과제를 해결한다.

[0005] "소형화", 즉 예를 들어 자동차 엔진의 에너지 소비를 낮추기 위한 목적으로 동일한 성능을 유지하면서 부품 크기를 감소시키는 것의 발전하는 추세가 엔진실에서 우선하는 온도의 증가 뿐만 아니라, 분사 밸브의 크기 감소를 유도하고 있다. 이들 밸브는 내연 엔진의 흡입관 또는 연소 챔버에 연료를 분사하는 노즐이다. 연료 중에 존재하는 극성 구성성분은 사용되는 다층 파이프가 사용되는 물질로부터의 구성성분의 추출에 대해 내성일 것을 요구한다. 연료 중의 이러한 추출물의 침전 및 분사 밸브의 가능한 폐색이 US 6467508에 과제로서 기재되어 있다. 이 과제는 내부 층에 "저침전 폴리아미드"를 사용함으로써 해결된다. "저침전 폴리아미드"는 메탄올을 이용하는 불편하고 비용이 많이 드는 사전 추출에 의해 수득되는 세척된 폴리아미드이다. 이러한 방식으로, 문제가 되는 구성성분, 예를 들어 올리고머가 제거된다.

[0006] 분사 노즐의 혁신적인 크기 감소에 이어서, 자동차 산업은 또한 연료 중에 침전되는 추출물의 감소 뿐만 아니라, 연료 중의 가용성인 추출물의 감소를 요구하고 있다. 하이브리드 차량의 도입 때문에 이러한 요구가 증진되었는데, 그 이유는 이들 차량에서의 내연 엔진은 장기간 동안 사용되지 않기 때문이다. 따라서, 연료 중의 가용성 추출물은 또한 건조를 통해 분사 노즐의 폐색을 유도할 수 있다. 문제가 되는 추출물은 다층 파이프의 내부 층 뿐만 아니라, 특히 장벽 층 (예컨대 EVOH 층)에 의해 연료로부터 분리되지 않는 모든 다른 층으로부터 유래된다. 추출물은 US 6467508에 기재된 올리고머 뿐만 아니라, 사용되는 성형 조성물의 첨가제, 예를 들어 가소제 및 안정화제이다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명에 의해 해결하고자 하는 과제는 높은 열 변형 내성 및 높은 내충격성을 가지며, 이러한 경우에 또한 우수한 층 접착이 달성되는, EVOH 층 및 적어도 1개의 폴리아미드 층으로 구성된 복합체를 제공하는 것이다. 전체 다층 복합체는 높은 내침출성을 갖는데, 이는 연료와의 접촉 후에 불용성 및 가용성 추출물이 둘 다 매우 낮은 수준인 것을 의미한다.

[0008] 이 과제는 하기 층:

[0009] I. PA612, PA610, PA1010, PA1012 및/또는 PA1212 및 그의 공중합체 및 그의 혼합물을 기재로 하는 성형 조성물로 구성된 내부 층 (층 I);

[0010] II. 임의로, 하기 성분:

[0011] a) 0 내지 80 중량부의 PA6, PA66, PA6/66 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드,

[0012] b) 0 내지 100 중량부의 폴리아민-폴리아미드 공중합체 및

[0013] c) 0 내지 80 중량부의 PA11, PA12, PA612, PA1010, PA1012, PA1212 및 그의 혼합물로부터 선택된 폴리아미드

[0014] 를 기재로 하는 성형 조성물로 구성되며,

[0015] 여기서 성분 a), b) 및 c)의 중량부의 총 합계는 100이고, 여기서 또한 성분 a) 및 b)의 총 합계에서 적어도 16 중량부는 카프로락탐 및/또는 헥사메틸렌디아민/아디프산의 조합으로부터 유도된 단량체 단위로 이루

어지고, 성분 b) 및 c)의 총 합계에서 적어도 20 중량부는 ω -아미노운데칸산, 라우로락탐, 헥사메틸렌디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합, 데칸-1,10-디아민/데칸-1,10-디오산의 조합, 데칸-1,10-디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합 및/또는 도데칸-1,12-디아민/도데칸-1,12-디오산의 조합으로부터 유도된 단량체 단위로 이루어진 것인

[0016] 접착 촉진제 층 (층 II);

[0017] III. 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 성형 조성물로 구성된 층 (층 III)

[0018] 을 포함하는, 청구항 제1항에 따른 다층 중공체이며,

[0019] 여기서 동일한 층 구조, 1 mm의 벽 두께 및 6 mm의 내부 직경을 갖는 다층 파이프에 대해 실험에 기재된 방법에 의해 결정하였을 때, $0.2 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하, 바람직하게는 $0.18 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하, 보다 바람직하게는 $0.16 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하의 불용성 추출물 및 $7.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하, 바람직하게는 $6.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하, 보다 바람직하게는 $5.5 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하의 가용성 추출물이 연료에의 최초 노출 시 전체 시스템으로서 다층 중공체로부터 세척되어 나오는 것인 다층 중공체에 의해 해결된다. 다층 중공체가 비교를 제공하기 위해 상이한 벽 기하구조를 갖는다면, 그에 따라 개별 층 두께는 1 mm의 층 벽 두께로 전환될 필요가 있다.

[0020] 청구범위에 따른 낮은 추출물 함량은 폴리아미드의 선택을 통해, 또한 층 I의 성형 조성물 및 바람직하게는 또한 층 II의 성형 조성물이 어떠한 가소제도 포함하지 않는 조치를 통해 달성된다. 게다가, 층 I의 성형 조성물 및 바람직하게는 또한 층 II의 성형 조성물은 단지 필요한 양의 안정화제 및 가공 보조제를 포함할 때 유리하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] "기재로 하는"이란 표현은 여기서 각각의 성형 조성물이 각각의 경우에 전체 성형 조성물을 기준으로 하여 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 65 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 70 중량%의 이들 폴리아미드 또는 폴리아민-폴리아미드 공중합체를 함유하는 것을 의미한다. 또한, 추가로 하기에 상세히 기재된 추가의 첨가제는 일반적으로 100 중량%의 전체 층 합계를 제공하도록 존재한다. 성형 조성물은 어떠한 추가의 폴리아미드도 포함하지 않는 것이 추가로 바람직하다.

[0022] "동일한 층 구조"는 층 순서 및 층의 조성이 동일할 뿐만 아니라, 상이한 벽 두께의 경우에 개별 층 두께가 1 mm의 층 벽 두께로 전환되는 것을 의미한다.

[0023] 내부 층 (층 I)은 운반 또는 저장되는 매체와 직접적으로 접촉하도록 의도된다.

[0024] 다층 중공체는 바람직하게는 연료 시스템의 부품, 예를 들어 연료 라인 또는 연료 용기이고, 연료는 추가로 바람직하게는 가솔린이다.

[0025] 접착 촉진제 층 (층 II)은 특히 층 I의 성형 조성물이 PA610을 함유할 때, 및 특히 층 I의 폴리아미드가 PA610으로 이루어질 때는 임의적인데, 그 이유는 이러한 경우에 많은 적용에 대해 충분한 층 I과 층 III 사이의 접착이 달성될 수 있기 때문이다. 층 I이 청구범위에 따른 다른 폴리아미드 중 1종 이상을 기재로 할 때는, 층 II 또는 동등한 접착 촉진제 층이 일반적으로 요구된다.

[0026] 바람직한 실시양태에서, 층 I은 PA612, PA610, PA1010, PA1012 및/또는 PA1212 및 그의 공중합체 및 그의 혼합물을 기재로 하는 성형 조성물로 이루어진다. 이러한 실시양태에서, 층 II의 성형 조성물은 PA11도, PA12도 함유하지 않는 것이 추가로 바람직하다.

[0027] 층 I의 폴리아미드는 보다 바람직하게는 PA612이다. 이러한 경우에, 층 II의 성형 조성물은 폴리아미드 성분으로서 PA612 및 PA6의 혼합물을 함유하는 것이 추가로 바람직하다.

[0028] 층 II의 성형 조성물에 존재하는 성분 a)의 양은 바람직하게는 적어도 0.5 중량부, 보다 바람직하게는 적어도 10 중량부, 특히 바람직하게는 적어도 20 중량부, 가장 바람직하게는 적어도 30 중량부이고, 반면에 상한치는 바람직하게는 70 중량부, 보다 바람직하게는 60 중량부이다.

[0029] 층 II의 성형 조성물에 존재하는 성분 b)의 양은 바람직하게는 적어도 0.5 중량부, 보다 바람직하게는 적어도 2 중량부, 특히 바람직하게는 적어도 5 중량부, 가장 바람직하게는 적어도 10 중량부이고, 반면에 상한치는 바람직하게는 80 중량부, 보다 바람직하게는 60 중량부, 특히 바람직하게는 40 중량부이다.

[0030] 층 II의 성형 조성물에 존재하는 성분 c)의 양은 바람직하게는 적어도 0.5 중량부, 보다 바람직하게는 적어도

10 중량부, 특히 바람직하게는 적어도 20 중량부, 가장 바람직하게는 적어도 30 중량부이고, 반면에 상한치는 바람직하게는 70 중량부, 보다 바람직하게는 60 중량부이다.

[0031] 바람직한 실시양태에서, 층 I, II 및 III은 직접적으로 연속된다.

[0032] 추가의 바람직한 실시양태에서, 층 III은 바깥쪽에서, 바람직하게는 폴리아미드 성형 조성물로 이루어진 추가의 층이 이어진다. 여기서, 층 II와 동일한 폴리아미드 조합을 함유하는 인접한 층 IV가 바깥쪽에 존재하는 것이 특히 바람직하다. 가장 바람직하게는, 여기에 PA11, PA12 또는 층 I과 동일한 폴리아미드를 기재로 하는 폴리아미드 성형 조성물로 구성된 층 V가 이어진다.; 이러한 방식으로, 용도를 위해 요구되는 기계적 특성이 보장되고, 그와 동시에 층 III은 장벽 효과를 감소시킬, 공기 습도의 유입로부터 효과적으로 보호된다.

[0033] 본 발명의 문맥에서, 적용 목적을 위해 권장가능할 때, EVOH에 대해 우수한 접착을 갖는 폴리아미드를 기재로 하는 폴리아미드 성형 조성물의 추가의 층은 층 II와 층 III 및/또는 층 III와 층 IV 사이에 추가적으로 존재할 수 있다. 이러한 폴리아미드는 예를 들어, PA6, PA66 또는 PA6/66이다.

[0034] 가장 단순한 경우에 층 II는 성분 a) 및 c)의 블렌드이다. 이를 중합체는 물리적 혼합물을 유도하는 통상의 가공 온도에서의 블렌드 제조에서 서로 거의 비상용성이기 때문에, 충분한 접착 촉진제 효과는 단지 상대적으로 좁은 조성 범위 내에서 달성된다. 보다 우수한 결과는 이들 2종의 폴리아미드가 말단 기를 통해 또는 아미드교환 반응을 통해 서로 어느 정도 반응하여 블록 공중합체를 제공하는 조건 하에 폴리아미드 블렌드가 제조될 때 달성된다. 이러한 목적을 위해, 250°C 초과, 바람직하게는 280°C 초과, 보다 바람직하게는 300°C 초과의 온도 및, 적절한 경우에, 촉매 예컨대 차아인산, 디부틸주석 옥시드, 트리페닐포스핀 또는 인산의 존재가 일반적으로 요구된다. 통상의 가공 조건 하에 초기에 제조된 폴리아미드 블렌드로부터 진행하고, 이어서 폴리아미드에 대해 통상의 조건 하에 고체 상 후축합에 적용하는 것이 또한 가능하다. 이들은 일반적으로 2 내지 48시간, 바람직하게는 4 내지 36시간, 보다 바람직하게는 6 내지 24시간의 반응 시간으로, 140°C 초과 내지 결정질 융점 T_m 보다 약 5 K 낮은 온도, 바람직하게는 150°C 초과 내지 T_m 보다 약 10 K 낮은 온도이다. 특히 유리하게는, 1종의 폴리아미드는 과량의 아미노 말단 기를 함유하고, 다른 폴리아미드는 과량의 카르복실 말단 기를 함유한다. 마직막으로, 성분 a) 및 c)의 연결은 또한, 바람직하게는 폴리아미드 말단 기를 서로 연결하는 반응성 화합물, 예를 들어 비스옥사졸린, 비스카르보디아미드, 비스무수물, 디이소시아네이트 또는 3개 이상의 판능기를 갖는 상응하는 화합물의 첨가에 의해 달성될 수 있다.

[0035] 성분 a) 및 c)를 서로 상용성으로 만드는 또 다른 방식은 유효량의 성분 b)의 첨가이다.

[0036] 개별 성분은 하기에 상세히 설명된다.

[0037] PA6은 카프로락탐의 개환 중합에 의해 제조된다.

[0038] PA66은 헥사메틸렌디아민 및 아디프산의 중축합에 의해 제조된다. PA6과 같이, 이는 다수의 유형으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0039] PA6/66은 단량체 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산으로부터 기인하는 공중축합물이다.

[0040] 폴리아민-폴리아미드 공중합체는 하기 단량체를 사용하여 제조된다:

[0041] a) 폴리아민-폴리아미드 공중합체를 기준으로 하여 0.5 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1.5 중량% 내지 16 중량%의, 적어도 4, 바람직하게는 적어도 8, 보다 바람직하게는 적어도 11개의 질소 원자 및 적어도 146 g/mol, 바람직하게는 적어도 500 g/mol, 보다 바람직하게는 적어도 800 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 폴리아민, 및 또한

[0042] b) 락탐, ω -아미노카르복실산 및/또는 디아민 및 디카르복실산의 등물 조합으로부터 선택된 폴리아미드-형성 단량체.

[0043] 바람직한 실시양태에서, 폴리아민-폴리아미드 공중합체의 아미노 기 농도는 100 내지 2500 mmol/kg의 범위에 있다.

[0044] 사용 가능한 폴리아민의 예는 하기 물질 클래스를 포함한다:

[0045] - 폴리비닐아민 (Roempp Chemie Lexikon [Roempp's Chemical Dictionary], 9th Edition, Volume 6, page 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);

- [0046] - 교호 폴리케톤으로부터 제조된 폴리아민 (DE-A 196 54 058);
- [0047] - 덴드리머, 예를 들어
- [0048] $((\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}((\text{CH}_2)_2-\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)_2)_2$
- [0049] (DE-A-196 54 179) 또는
- [0050] 트리스(2-아미노에틸)아민, N,N-비스(2-아미노에틸)-N',N'-비스[2-[비스(2-아미노에틸)아미노]에틸]-1,2-에탄디아민,
- [0051] 3,15-비스(2-아미노에틸)-6,12-비스[2-[비스(2-아미노에틸)아미노]에틸]-9-[비스[2-비스(2-아미노에틸)아미노]에틸]아미노]에틸]-3,6,9,12,15-펜타아자헵타데칸-1,17-디아민 (J.M. Warakomski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000-1004);
- [0052] - 4,5-디히드로-1,3-옥사졸의 중합에 이어, 가수분해에 의해 제조될 수 있는 선형 폴리에틸렌이민 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Vol. E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);
- [0053] - 아지리딘의 중합 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E20, pp. 1482-1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987)에 의해 수득가능하고 일반적으로 하기 아미노 기 분포를 갖는 분자형 폴리에틸렌이민:
- [0054] 25% 내지 46%의 1급 아미노 기,
- [0055] 30% 내지 45%의 2급 아미노 기, 및
- [0056] 16% 내지 40%의 3급 아미노 기.
- [0057] 바람직한 경우에, 폴리아민의 수-평균 몰 질량 M_n 은 최대 20,000 g/mol, 보다 바람직하게는 최대 10,000 g/mol, 특히 바람직하게는 최대 5000 g/mol이다.
- [0058] 폴리아미드-형성 단량체로서 사용되는 락탐 및 ω -아미노카르복실산은 4 내지 19개, 특히 6 내지 12개의 탄소원자를 포함한다. 카프로락탐, ϵ -아미노카프로산, 카프릴로락탐, ω -아미노카프릴산, 라우로락탐, ω -아미노도데칸산 및/또는 ω -아미노운데칸산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0059] 디아민 및 디카르복실산의 조합의 예는 헥사메틸렌디아민/아디프산, 헥사메틸렌디아민/도데칸디오산, 옥타메틸렌디아민/세바스산, 데카메틸렌디아민/세바스산, 데카메틸렌디아민/도데칸디오산, 도데카메틸렌디아민/도데칸디오산 및 도데카메틸렌디아민/2,6-나프탈렌디카르복실산이다. 그러나, 이들 뿐만 아니라, 임의의 다른 조합, 예를 들어 데카메틸렌디아민/도데칸디오산/테레프탈산, 헥사메틸렌디아민/아디프산/테레프탈산, 헥사메틸렌디아민/아디프산/카프로락탐, 데카메틸렌디아민/도데칸디오산/ ω -아미노운데칸산, 데카메틸렌디아민/도데칸디오산/라우로락탐, 데카메틸렌디아민/테레프탈산/라우로락탐 또는 도데카메틸렌디아민/2,6-나프탈렌디카르복실산/라우로락탐을 사용하는 것도 가능하다.
- [0060] 폴리아민-폴리아미드 공중합체의 경우에, 성분 a) 및 c)의 폴리아미드와의 상용성이 다른 인자에 의해 분명히 결정되고 일반적으로 존재하기 때문에, 폴리아미드 성분의 조성은 매우 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다.
- [0061] 폴리아민-폴리아미드 공중합체는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0062] 하나의 수단은 초기에 폴리아미드-형성 단량체 및 폴리아민을 함께 충전하고, 중합 또는 중축합을 수행하는 것이다. 그러나, 바람직한 방법은 먼저, 적절한 경우에, 2-단계 공정으로 락탐 절단 및 물 존재 하의 예비중합을 수행하는 것 (대안적으로, 상응하는 ω -아미노카르복실산 또는 디아민 및 디카르복실산이 직접적으로 사용되고 예비중합됨)을 수반하고; 폴리아민은 제2 단계에서 첨가된다. 이어서, 시스템은 200 내지 290°C의 온도에서 감압되고, 중축합은 질소 스트림 중에 또는 감압 하에 이루어진다.
- [0063] 추가의 바람직한 방법은 예비-중합체를 제공하는 예비폴리아미드의 가수분해성 분해 및 폴리아민과의 동시 또는 후속 반응을 수반한다. 말단 기 차이가 대략 0인 폴리아미드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0064] 이들 방법에 의해, 40 mmol/kg 미만, 바람직하게는 20 mmol/kg 미만, 보다 바람직하게는 10 mmol/kg 미만의 산가를 갖는 초고분자형 폴리아미드를 제조하는 것이 가능하다. 심지어 200°C 내지 290°C의 온도에서 1 내지 5시간의 반응 시간 후에, 실질적으로 완전한 전환이 달성된다.

- [0065] 용융물에서 반응이 완료되도록 수행하려는 의도가 아니라면, 폴리아민-폴리아미드 공중합체는 또한 선행 기술에 따라 고체 상에서 후축합될 수 있다.
- [0066] PA11은 ω -아미노운데칸산의 중축합에 의해 제조되고, 반면에 PA12는 라우로락탐의 개환 중합에 의해 수득된다. 이들 중합체는 둘 다 다수의 등급으로 상업적으로 입수가능하다.
- [0067] PA610은 공지된 방식으로 헥사메틸렌디아민 및 데칸-1,10-디오산의 당량 혼합물의 중축합에 의해 제조되고, 반면에 PA612는 공지된 방식으로 헥사메틸렌디아민 및 도데칸-1,12-디오산의 당량 혼합물의 중축합에 의해 제조되며, PA1010은 마찬가지로 공지된 방식으로 데칸-1,10-디아민 및 데칸-1,10-디오산의 당량 혼합물의 중축합에 의해 제조된다.
- [0068] PA1012는 데칸-1,10-디아민 및 도데칸-1,12-디오산의 당량 혼합물의 중축합에 의해 제조되고, 반면에 PA1212는 동일한 방식으로 도데칸-1,12-디아민 및 도데칸-1,12-디오산으로부터 수득된다.
- [0069] 유리하게는, 여기서 상이한 폴리아미드의 혼합물, 예를 들어 PA12/PA1012 또는 PA12/PA1212를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 종류의 혼합물은 특히 높은 저온 내충격성을 특징으로 하고; 이들은 예를 들어 EP-A-0 388 583에 기재되어 있다.
- [0070] 본 발명에 따라 사용되는 총 I, II, IV 및 V의 폴리아미드 성형 조성물은 임의로 기재된 추가의 첨가제 뿐만 아니라, 종합체 성분을 함유한다. 추가로 하기에 언급된 제한을 고려하여, 이들 추가의 첨가제는 예를 들어 하기와 같다:
- [0071] a) 안정화제,
 - [0072] b) 다른 중합체,
 - [0073] c) 충격 개질제,
 - [0074] d) 가소제,
 - [0075] e) 안료 및/또는 염료,
 - [0076] f) 전기 전도성을 증가시키는 첨가제 및
 - [0077] g) 가공 보조제.
- [0078] 바람직한 실시양태에서, 성형 조성물은 유효량의 산화 안정화제, 보다 바람직하게는 유효량의 구리-함유 안정화제와 조합된 유효량의 산화 안정화제를 포함한다. 적합한 산화 안정화제의 예는 방향족 아민, 입체 장애 폐놀, 포스파이트, 포스포나이트, 티오상승작용제, 히드록실아민, 벤조푸라논 유도체, 아크릴로일-개질된 폐놀 등을 포함한다. 이러한 산화 안정화제 중 대다수의 유형은, 예를 들어 나우가드(Naugard) 445, 이르가녹스(Irganox) 1010, 이르가녹스 1098, 이르가포스(Irgafos) 168, P-EPQ 또는 로위녹스(Lowinox) DSTDP라는 상표명으로 상업적으로 입수가능하다. 일반적으로, 성형 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1.5 중량%의 산화 안정화제를 함유한다.
- [0079] 추가적으로, 성형 조성물은 또한 UV 안정화제 또는 HALS 유형의 광 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 UV 안정화제는 주로 유기 UV 흡수제, 예를 들어 벤조페논 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 옥살아닐리드 또는 폐닐트리아진이다. HALS 유형의 광 안정화제는 테트라메틸페리딘 유도체이고; 이들은 라디칼 스캐빈저로서 작용하는 억제제이다. UV 안정화제 및 광 안정화제는 유리하게는 조합되어 사용될 수 있다. 이들 둘 다 대다수의 유형이 상업적으로 입수가능하고; 사용량과 관련하여서는 제조업체의 지침을 따를 수 있다.
- [0080] 성형 조성물은 가수분해 안정화제, 예를 들어 단량체, 올리고머 또는 중합체 카르보디이미드 또는 비스옥사졸린을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0081] 첨가제로서 성형 조성물에 존재할 수 있는 다른 중합체의 예는 폴리에테르아미드 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함한다.
- [0082] 폴리아미드 성형 조성물을 위한 충격-개질 고무는 선행 기술의 일부를 이루고 있다. 이들은 주체 중합체에 포함되거나 또는 주체 상에 그라프팅된, 불포화 관능성 화합물로부터 유래된 관능기를 함유한다. 말레산 무수물로 자유-라디칼 그라프팅된 EPM 또는 EPDM 고무가 가장 일반적으로 사용된다. 이러한 종류의 고무는 또한 EP-A-0 683 210에 기재된 바와 같이, 비관능화된 폴리올레핀, 예를 들어 이소택틱 폴리프로필렌과 함께 사용될 수

있다.

- [0083] 가소제 및 폴리아미드에 있어서의 그의 용도는 공지되어 있다. 폴리아미드에 대해 적합한 가소제의 일반적 개관은 문헌 [Gaechter/Mueller, Kunststoffadditive [Plastics additives], C. Hanser Verlag, 2nd Edition, p. 296]에서 찾아볼 수 있다.
- [0084] 가소제로서 사용하기에 적합한 통상적인 화합물의 예는 알콜 성분 내에 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 p-히드록시벤조산의 에스테르 또는 아민 성분 내에 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴술폰산의 아미드, 바람직하게는 벤젠술폰산의 아미드를 포함한다.
- [0085] 유용한 가소제는 에틸 p-히드록시벤조에이트, 옥틸 p-히드록시벤조에이트, i-헥사데실 p-히드록시벤조에이트, N-n-옥틸톨루엔술폰아미드, N-n-부틸벤젠술폰아미드 또는 N-2-에틸헥실벤젠술폰아미드를 포함한다.
- [0086] 적합한 안료 및/또는 염료의 예는 카본 블랙, 산화철, 횡화아연, 울트라마린, 니그로신, 진주광택 안료 및 금속 박편을 포함한다.
- [0087] 전기 전도성을 증가시키는 첨가제의 예는 전도성 블랙 또는 탄소 나노튜브를 포함한다.
- [0088] 적합한 가공 조제의 예는 파라핀, 지방 알콜, 지방산 아미드, 스테아르산염 예컨대 스테아르산칼슘, 파라핀 왁스, 몬타네이트 또는 폴리실록산을 포함한다.
- [0089] 성형 조성물은 개별 구성성분으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방식으로 용융 혼합에 의해 제조된다.
- [0090] 층 III의 EVOH는 에틸렌 및 비닐 알콜의 공중합체이다. 공중합체 중의 에틸렌 함량은 일반적으로 25 내지 60 몰%, 특히 28 내지 45 몰%이다. 다수의 등급이 상업적으로 입수 가능하다. 쿠라레이 에발 유럽(Kuraray EVAL Europe)의 회사 브로셔 ["Introduction to Kuraray EVAL™ Resins", Version 1.2/9810]를 예로서 참조한다. 성형 조성물은 선행 기술에 따른 EVOH 이외에도, 장벽 층 적용을 위한 통상의 추가의 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 종류의 첨가제는 일반적으로 EVOH 공급업체의 노하우의 일부를 이루고 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 다층 복합체가 가연성 액체, 기체 또는 분진, 예를 들어 연료 또는 연료 증기의 전달 또는 저장을 위해 사용될 때, 복합체의 일부를 형성하는 층 중 1개를 전기 전도성이 되도록 하는 것이 권장 가능하다. 이는 임의의 선행 기술 방법에 의해 전기 전도성 첨가제와 배합함으로써 달성될 수 있다. 사용 가능한 전도성 첨가제의 예는 전도성 블랙, 금속 박편, 금속 분말, 금속화된 유리 비드, 금속화된 유리 섬유, 금속 섬유 (예를 들어 스테인레스 스틸), 금속화된 휴스커, 탄소 섬유 (금속화된 탄소 섬유 포함), 고유 전도성 중합체 또는 흑연 원섬유를 포함한다. 상이한 전도성 첨가제의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0092] 바람직한 경우에, 전기 전도성 층은 전달 또는 저장될 매체와 직접적으로 접촉하고, $10^9 \Omega/\text{스퀘어}$ 이하, 바람직하게는 $10^6 \Omega/\text{스퀘어}$ 이하의 비 표면 저항률을 갖는다. 다층 파이프의 저항을 결정하는 측정 방법은 2004년 11월자 SAE J 2260에 설명되어 있다. 이러한 경우에, 층 I은 전체로서 전기 전도성이 되거나, 또는 층 I은 2개의 하위층으로 이루어지며, 이들 중 1개는 전기 전도성이 되고 다른 층은 전기 전도성이 아니다.
- [0093] 본 발명에 따른 다층 복합체가 중공 프로파일 (예를 들어 파이프) 또는 용기로서 실행될 때, 상기 복합체는 추가의 엘라스토머 층으로 피복될 수 있다. 가교 고무 조성물 및 열가소성 엘라스토머는 둘 다 피복재를 위해 적합하다. 피복재는 추가의 접착 촉진제를 사용하면서 또는 사용하지 않으면서, 예를 들어 공압출, 크로스헤드 다이를 통한 압출에 의해 또는 이미-압출된 다층 파이프 위로 사전제작된 엘라스토머 호스를 슬라이딩시킴으로써 다층 복합체에 적용될 수 있다. 피복재는 일반적으로 0.1 내지 4 mm, 바람직하게는 0.2 내지 3 mm의 두께를 갖는다.
- [0094] 적합한 엘라스토머의 예는 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무 (EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (EPDM), 에피클로로히드린 고무 (ECO), 염소화 폴리에틸렌, 아크릴레이트 고무, 클로로술폰화 폴리에틸렌, 실리콘 고무, 가소화 PVC, 폴리에테르에스테르아미드 또는 폴리에테르아미드를 포함한다.
- [0095] 다층 복합체는 1개 이상의 단계에서, 예를 들어 샌드위치 성형, 공압출, 공압출 블로우 성형 (예를 들어 3D 블로우 성형, 패리슨의 개방된 절반-금형으로의 압출, 3D 패리슨 조작, 흡인 블로우 성형, 3D 흡인 블로우 성형, 순차적 블로우 성형 포함)에 의한 단일-단계 공정에 의해 또는 예를 들어 US 5 554 425에 기재된 다단계 공정에 의해 제작될 수 있다.

- [0096] 본 발명은 예로서 하기 실험에서 설명될 것이다.
- [0097] 실시예에서, 하기 성분/성형 조성물이 사용되었다:
- [0098] 베스타미드(VESTAMID) LX9002: 에보닉 리소스 이피션시 게엠베하(EVONIK Resource Efficiency GmbH)의 PA12를 기재로 하는, 가소화 및 충격-개질된 압출 성형 조성물
- [0099] 베스타미드 SX8002: 에보닉 리소스 이피션시 게엠베하의 PA612 및 PA6을 기재로 하는, 가소화 및 충격-개질된 압출 성형 조성물
- [0100] 베스타미드 SX8001: 에보닉 리소스 이피션시 게엠베하의 PA6을 기재로 하는, 가소화 및 충격-개질된 압출 성형 조성물
- [0101] 예발(EVAL) F101: 32 몰%의 에틸렌을 갖는, 쿠라레이의 EVOH
- [0102] 실시예 1:
- [0103] 8 mm의 외부 직경 및 1 mm의 총 벽 두께를 갖는 5층 파이프를 하기 층 구성으로 공압출에 의해 제조하였다:
- [0104] 층 V: 베스타미드 LX9002
- [0105] 층 IV: 베스타미드 SX8002
- [0106] 층 III: 예발 F101
- [0107] 층 II: 하기 조성으로 PA612 및 PA6을 기재로 하는 충격-개질된 압출 성형 조성물:
- [0108] 65.3 중량%의 PA612
- [0109] 17.5 중량%의 PA6
- [0110] 16 중량%의 폴리올레핀계 충격 개질제
- [0111] 1.2 중량%의 안정화제 및
- [0112] 가공 보조제로서의 0.02 중량%의 스테아르산칼슘
- [0113] 층 I: 하기 조성으로 PA612를 기재로 하는 충격-개질된 압출 성형 조성물:
- [0114] 89.5 중량%의 PA612
- [0115] 10 중량%의 폴리올레핀계 충격 개질제
- [0116] 0.5 중량%의 안정화제 및
- [0117] 0.02 중량%의 스테아르산칼슘
- [0118] 비교 실시예 1 (EP 1216826 A2에 따른 것; 자동차 산업에서 연료 라인을 위해 사용 중):
- [0119] 8 mm의 외부 직경 및 1 mm의 총 벽 두께를 갖는 4층 파이프를 하기 층 구성으로 공압출에 의해 제조하였다:
- [0120] 층 V: 베스타미드 LX9002
- [0121] 층 IV: 베스타미드 SX8002
- [0122] 층 III: 예발 F101
- [0123] 층 I: 베스타미드 SX8001
- [0124] 시험:
- [0125] a) 인장 시험: 다층 파이프를 DIN EN ISO 527-1에 따라 100 mm/분의 취출 속도로 시험하였다. 시험 시편은 약 200 mm의 길이를 가지고, 클램핑 길이는 100 mm이며, 변형 센서 간격은 50 mm였다.
- [0126] b) 충격 굽힘 시험: 다층 파이프의 내충격성을 DIN 73378에 따라 23°C 및 -40°C에서 측정하였다. 이러한 목적을 위해, 길이가 약 100 mm인 10개의 파이프 절편을 각각의 경우에 사용하였다.
- [0127] c) 낙하 해머 시험: 낙하 해머 시험은 SAE 규격에 따라 수행하였다. 이는 특정한 추를 규정된 낙하 높이로부터 시험 시편 상에 낙하시키는 것을 포함하였다. 이 시험은 SAE J2260 및 SAE J844에 따라 충격 하에 다층 파이프

의 내충격성 특징을 결정하는데 사용되었다. 각각의 경우에, 10개의 시험 시편이 -40°C 에서 측정되었고, 시험에 적용되었을 때 손상에 대해 육안 검사하였다.

- [0128] d) 분리 시험: 분리 시험은 시험 샘플의 개별 층이 서로 분리될 수 있도록 인장 장치 및 회전하는 금속 훈이 부착된 츠빅(Zwick) BZ 2.5/TN1S 인장 시험기를 이용하여 수행하였다. DIN EN ISO 2411에 따른 분리 시험을 사용하여 2개의 층이 서로 분리되는데 요구되는 힘을 측정함으로써 2개 층 사이의 접착을 결정하였다. 이러한 목적을 위해, 다층 파이프의 길이가 20 cm인 파이프 절편을 절단 장치를 사용하여 종방향으로 3개 부분으로 분할하였다.
- [0129] 측정을 시작하기 전에, 캘리퍼를 사용하여 샘플 폭을 상이한 포인트에서 반복적으로 측정하고, 평균값을 평가 소프트웨어에 입력하였다. 이어서, 1개 층의 초기에 분리된 말단을, 상기 층을 제2 층으로부터 90° 의 각도로 연속적으로 잡아당기는 클램프에 유지하였다.
- [0130] 층을 50 mm/분의 시험 속도로 잡아당기고, 그 동안에 동시에 뉴턴으로 나타낸 요구되는 힘 대 밀리미터로 나타낸 변위의 다이어그램을 기록하였다. 이 다이어그램을 사용하여 밀리미터당 뉴턴으로 나타낸 내분리성을 결정하였고, 이는 부착 접촉 영역의 폭과 관련있다.
- [0131] e) 연료 투과성: 투과 측정은 60°C 에서의 정적 저장의 경우에 연료 라인을 통해 1일 및 파이프의 미터/내부 파이프 면적의 제곱 미터당 어느 정도 투과되는지를 결정하는데 사용되었다. 길이가 300 mm인 파이프 절편을 칭량하고, 이어서 300 ml의 CE10 (ASTM D471에 따른 조성: 45 부피%의 툴루엔, 45 부피%의 이소옥탄 및 10 부피%의 에탄올)을 충전하고, 말단을 폐쇄하였다. 질량의 손실을 결정하고, 따라서 특정한 시간 간격으로 연료의 투과된 질량을 결정할 수 있도록, 충전된 파이프를 다시 한 번 칭량하였다. 유효 투과 길이는 285 mm였다.
- [0132] f) 내침출성: 침출의 결정에 의해, 연료에의 노출 후에 다층 복합체로부터 내부 파이프 표면의 m^2 당 가용성 및 불용성 구성성분의 형태로 어느 정도의 g이 추출되는지를 확인하였다. 이러한 목적을 위해, 길이가 2 m인 파이프 절편을 FAM B 시험 연료 (DIN 51604-1/2에 따른 것)로 완전히 충전하고 폐쇄하였으며, 60°C 에서 96시간 동안 저장하였다. 냉각 후에, 파이프를 비커에 비우고, 20 ml의 FAM B로 행구었다. 수득된 액체를 23°C 에서 24시간 동안 저장하였다. 그 후에, 시험 액체를 감압 하에 23°C 에서 여과하고, 20 ml의 FAM B를 통과시켜 행구었다. 여과된 매체를 실온의 흡 후드에서 증발시켰다. 이는 칭량에 의해 가용성 추출물을 제공하였다. 필터를 40°C 에서 24시간 동안 건조시키고 칭량하였다. 필터의 원래 중량과의 차이가 불용성 추출물을 결정하는데 사용되었다.
- [0133] 결과는 표 1에 제시된다.

[0134]

표 1: 층 구성 및 시험 결과

	비교 실시예 1	실시예 1
층 V	베스타미드 LX9002; 0.3 mm	베스타미드 LX9002; 0.45 mm
층 IV	베스타미드 SX8002; 0.1 mm	베스타미드 SX8002; 0.1 mm
층 III	에발 F101; 0.15 mm	에발 F101; 0.15 mm
층 II	—	0.1 mm
층 I	베스타미드 SX8001; 0.45 mm	0.2 mm
접착 [N/mm]	층 V 대 층 IV: 9.5 층 IV 대 층 III: 8.3 층 III 대 층 I: 분리 불가능	층 V 대 층 IV: 11.3 층 IV 대 층 III: 9.6 층 III 대 층 II: 8.7 층 II 대 층 I: 분리 불가능
내충격성 23°C -40°C	파괴 없음 파괴 없음	파괴 없음 파괴 없음
낙하 헤며 시험 SAE J844, -40°C SAE J2260, -40°C	파괴 없음 파괴 없음	파괴 없음 파괴 없음
연료 투과 [$g/(m^2 \cdot d)$]	1.5	1.9
내침출성, 불용성 추출물 [g/m^2]	0.32	0.16
내침출성, 가용성 추출물 [g/m^2]	41.1	5.4

[0135]

[0136]

따라서, 본 발명에 따른 파이프는 연료 라인에 대해 이루어진 요구를 충족시키고, 현재 사용되는 파이프와 비교하여 탁월한 내침출성을 가졌다.