



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월13일
 (11) 등록번호 10-1117506
 (24) 등록일자 2012년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/34 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-0104043
 (22) 출원일자 2004년12월10일
 심사청구일자 2009년07월01일
 (65) 공개번호 10-2005-0058967
 (43) 공개일자 2005년06월17일
 (30) 우선권주장
 02125/03 2003년12월12일 스위스(CH)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020050744 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이엠에스-케미에 아게
 스위스연방공화국 시에이치 7013 도매트/엠스 비
 아 이노바티바 1
 (72) 발명자
슈텔펠만게오르그
 스위스 7402 보나두즈 가사 사블로인 2
슈비터파울
 스위스 8718 새니스 퀘헬가세
스투르젤앙드레
 스위스 7206 이기스 붕거트베크 34
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 43 항

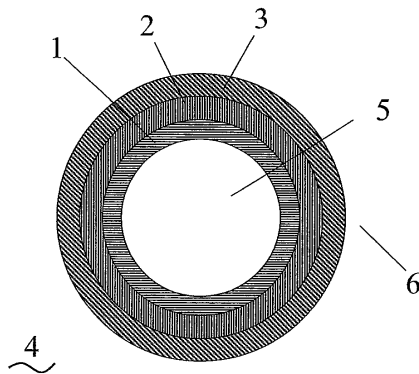
심사관 : 정두한

(54) 발명의 명칭 **열가소성 다층 복합체**

(57) 요약

본 발명은 플루오로폴리머를 포함하는 하나 이상의 제1층(1) 및 적어도 일부 영역이 상기 제1층과 직접 접촉되어 있는 하나 이상의 제2층(2)을 포함하는 열가소성 다층 복합체에 관한 것이다. 상기 제2층(2)이 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 포함하기 때문에 본 발명의 다층 복합체는 상기 두 층(1, 2) 사이에 탁월한 접착성을 갖는다. 상기 제2층(2)은, 예를 들면 폴리아미드를 포함하는 추가의 제3층(3)에 대한 접착 촉진제층으로 유리하게 이용될 수 있다. 중공체 또는 중공 프로파일 형태인 경우에, 적어도 3층을 포함하는 본 발명의 구조체는 자동차 분야에서 연료 배관으로서 바람직하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

플루오로폴리머로 이루어지는 하나 이상의 제1층(1) 및 적어도 일부 영역이 상기 제1층과 직접 접촉되어 있는 하나 이상의 제2층(2)을 포함하는 열가소성 다층 복합체(4)로서,

상기 제2층(2)이 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플루오로폴리머가, 에틸렌을 포함하거나 포함하지 않고, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 비닐플루오라이드(VF), 퍼플루오르화 메틸비닐에테르(PMVE), 비닐리덴플루오라이드(VDF), 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 플루오로폴리머로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1층(1)이 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머(ETFE) 또는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 포함하는 층인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1층(1)이 플루오로폴리머를 포함하며 접착성에 관하여 개질되지 않은 층인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다층 복합체가 중공체(hollow body) 또는 코팅 형태로 되어 있는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 적어도 일부 영역이, 폴리아미드를 포함하는 제3층(3)에도 직접 접하고 있는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 및 상기 제3층(3)의 폴리아미드가 적어도 일부분 유사한 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2층(2) 및 상기 제3층(3)의 모노머의 95% 이상이 동일한 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 다층 복합체가 중공체이고,

상기 제1층(1)은 상기 중공체의 내측을 향해 적어도 간접적으로 대면한 층이고, 상기 제3층(3)은 상기 중공체의 외측을 향해 적어도 간접적으로 대면한 층인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는, 지방족 락탐 또는 4~44개의 탄소 원자를 가진 ω-아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물(polycondensate), 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω-아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는, 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복시산을 포함하는 중축합물이고, 여기서 디아민과 디카르복시산은 각각 2~44개의 탄소 원자를 가진 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 디아민은, 에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, m- 및 p-크실릴렌디아민, 사이클로헥실디메틸렌아민, 비스(p-아미노사이클로헥실)-메탄 및 이들의 알킬 유도체를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민이거나, 상기 디카르복시산은, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복시산, 1,6-사이클로헥산디카르복시산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌디카르복시산 중 하나 이상의 디카르복시산인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머에 대한 기본 물질은, PA 6, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 6T, PA 6I, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 및 이들의 혼합물 또는 이들 폴리아미드를 포함하는 코폴리머로부터 선택되는 호모- 및 코폴리아미드인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머의 폴리아미드 기본 물질은 PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA 6/6T 및 PA 6/6I인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는 아크릴산 또는 무수 말레산으로 그래프트된 폴리올레핀을 포함하는 다른 폴리머 또는 코폴리머가 첨가된 폴리머, 또는 UV 안정화제, 열 안정화제, 결정화 가속화제, 가소제, 난연제, 충격 개질제 및 윤활제와 같은 첨가제가 첨가된 폴리머인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)용 폴리아미드-폴리아민 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리아민이, 폴리비닐아민, 교대형

폴리케톤으로부터 유도된 폴리아민, 덴드리머(dendrimer), 또는 선형 또는 분지형 폴리에틸렌이민인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제2층(2)용 폴리아미드-폴리아민 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리아민이, 500~25,000 g/mol 범위의 물질량을 가진 선형 또는 분지형 폴리에틸렌이민인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 몰딩 조성물(moulding composition)이 50~300 μ당량/g 범위의 아미노 말단기 농도를 가진 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 몰딩 조성물은, 배관용 또는 용기용인 경우에 ISO 1133에 따라 275℃/5kg에서 측정했을 때, 10~50 cm³/10분의 체적 유량 계수(volume flow index), 또는 광학적 도체의 코팅용인 경우에 ISO 1133에 따라 275℃/5kg에서 측정했을 때, 50~500 cm³/10분의 체적 유량 계수를 갖는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 제1층(1)은 카본블랙 입자 또는 흑연 입자의 혼합제(admixture)를 통해 정전기성을 갖게 된 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)에 대한 상기 몰딩 조성물은, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 중의 공통 성분(co-component)으로서, 0.2~5 중량%의 양으로 폴리아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 22

폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 포함하는 제2층(2)을 플루오로폴리머 기판(substrate)(1)에 대한 접착층으로서, 이용하는 이용 방법.

청구항 23

제1항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 유체 운반 배관 또는 용기, 또는 광학적 도체의 코팅으로서, 또는 자동차 분야에서, 이용하는 이용 방법.

청구항 24

제6항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 포함하는 폴리머 배관으로서,

상기 제1층은, 적어도 간접적으로, 0.01~0.7 mm 범위의 두께를 가진 내층(1)이고, 상기 제1층에 접하고 있는 상기 제2층은 0.05~0.3 mm 범위의 두께를 가진 접착 촉진제층(adhesive-promoter layer)(2)이고, 상기 제3층은, 적어도 간접적으로, 0.2~0.8 mm 범위의 두께를 가진 외층(3)인 것을 특징으로 하는 폴리머 배관.

청구항 25

제1항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 포함하는 폴리머 배관으로서,

상기 하나 이상의 제1층(1)이 전기적으로 전도성이거나, 상기 제1층(1)의 내측이 전기 전도성인 다른 하나의 최내층을 가진 것을 특징으로 하는 폴리머 배관.

청구항 26

제1항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 포함하는 중공체의 제조 방법으로서,

상기 제2층(2)용 몰딩 조성물의 제조를 위해, 상승시킨 온도에서 먼저 락탐, 폴리아민, 및 물을 균질화시킨 다음, 300℃보다 높게 더욱 상승시킨 온도에서 가압 하에 2시간 이상 동안 중합시키고, 이어서 대기압 하에서 온도를 강하시켜 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 얻는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 제1층(1) 및 제2층(2)을 공압출 공정에서 결합시켜, 파이프, 배관 또는 용기를 얻는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 28

제1항에 있어서,

상기 다층 복합체가 중공체(hollow body) 또는 코팅 형태로 되어 있고,

중공체인 경우에, 상기 제1층(1)이 상기 중공체의 내측을 향해 대면한 층인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 29

제7항에 있어서,

상기 제2층(2) 및 상기 제3층(3)의 폴리아미드를 형성하는 모노머의 95% 이상이 동일한 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 30

제6항에 있어서,

상기 다층 복합체가 중공체이고,

상기 제1층(1)은 상기 중공체의 내측을 향해 적어도 간접적으로 대면한 층이고, 상기 제3층(3)은 상기 중공체의 외측을 향해 적어도 간접적으로 대면한 층이며, 상기 층들(1, 2, 3)은 본질적으로 서로 직접적인 전면(全面) 접촉을 이룬 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 31

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는, 지방족 락탐 또는 4~18개의 탄소 원자를 가진 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물(polycondensate), 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 32

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드는, 지방족 락탐 또는 4~44개의 탄소 원자를 가진 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물(polycondensate), 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 33

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드는, 지방족 락탐 또는 4~18개의 탄소 원자를 가진 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물(polycondensate), 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 34

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드는, 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복시산을 포함하는 중축합물이고, 여기서 디아민과 디카르복시산은 각각 2~44개의 탄소 원자를 가진 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 35

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드에 대한 기본 물질은, PA 6, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 6T, PA 6I, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 및 이들의 혼합물 또는 이들 폴리아미드를 포함하는 코폴리머로부터 선택되는 호모- 및 코폴리아미드인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 36

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드의 폴리아미드 기본 물질은 PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA 6/6T 및 PA 6/6I인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 37

제6항에 있어서,

상기 제3층(3)의 폴리아미드는 아크릴산 또는 무수 말레산으로 그래프트된 폴리올레핀을 포함하는 다른 폴리머 또는 코폴리머가 첨가된 폴리머, 또는 UV 안정화제, 열 안정화제, 결정화 가속화제, 가소제, 난연제, 충격 개질제 및 윤활제와 같은 첨가제가 첨가된 폴리머인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 38

제16항에 있어서,

상기 제2층(2)용 폴리아미드-폴리아민 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리아민이, 800~5,000 g/mol 범위의 물질량을 가지며, 20℃에서 1,200~5,000 mPa·s 범위의 점도를 가진 선형 또는 분지형 폴리에틸렌아민인 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 39

제1항에 있어서,

상기 제2층(2)에 대한 상기 몰딩 조성물은, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 중의 공통 성분으로서, 0.4~1.5 중량%의 양으로 폴리에틸렌아민을 포함하고, 상기 코폴리머의 나머지 공통 분획은 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 40

제22항에 있어서,

폴리아미드-폴리에틸렌아민 코폴리머를 포함하는 제2층(2)을 플루오로폴리머 기판(substrate)(1)에 대한 접착층으로서, 플루오로폴리머를 포함하는 기판(1)과 폴리아미드를 포함하는 층(3) 사이의 접착을 제공하기 위해 이용하는 것을 특징으로 하는, 이용 방법.

청구항 41

제1항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 유체 운반 배관 또는 용기로서, 자동차 분야에서, 휘발유 또는 디젤용

연료 배관으로서, 또는 PMMA를 포함하는 광학적 코어를 구비한 광학적 도체의 코팅으로서, 이용하는 이용 방법.

청구항 42

제1항에 따른 열가소성 다층 복합체(4)를 포함하는 중공체의 제조 방법으로서,

상기 제2층(2)용 몰딩 조성물의 제조를 위해, 상승시킨 온도에서 먼저 락탐, 폴리에틸렌이민, 및 물을 균질화시킨 다음, 300℃보다 높게 더욱 상승시킨 온도에서 가압 하에 2시간 이상 동안 중합시키고, 이어서 대기압 하에서 온도를 강하시켜 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 얻는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 43

제26항에 있어서,

상기 제1층(1), 제2층(2) 및 제3층(3)을 공압출 공정에서 결합시켜, 파이프, 배관 또는 용기를 얻는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0006] 본 발명은 플루오로폴리머로 이루어지는 하나 이상의 제1층 및 적어도 일부 영역이 상기 제1층과 직접 접촉되어 있는 하나 이상의 제2층을 포함하는 열가소성 다층 복합체(composite)에 관한 것이다.
- [0007] 플루오로폴리머와 마찬가지로 폴리아미드 단독으로도 여러 가지 응용에 적합하지 않다. 예를 들면, 폴리아미드는 노광되면 에이징되어 대기중의 수분을 흡수하기 때문에 내후성이 없다. 이로 인해 탈색 및 기계적 성질의 저하가 초래된다. 폴리아미드는 예컨대 양호한 인성(toughness) 등의 매우 양호한 기계적 성질을 갖지만, 극성 물질에 관해서는 배리어 작용(barrier action)이 약하며, 이 때문에 극성 물질은 폴리아미드를 통해 용이하게 이동될 수 있다. 예로서, 이것은 알코올 함유 연료용 연료 배관에 있어서 점증하는 환경과 안전에 대한 엄격한 규제의 관점에서 바람직하지 않다.
- [0008] 폴리아미드, 구체적으로 폴리아미드 11 또는 12로 이루어지는 단일층 연료 배관에 특히 해당되는 또 다른 단점은 상기 폴리머가 연료의 특정 성분을 흡수하는 상당한 능력을 가진다는 점이며, 이점은 팽윤을 일으킴으로써 파이프의 길이와 두께에 변화를 초래하게 된다.
- [0009] 미국에서 발표된 개발 내용은 이러한 형태의 상황에서 플루오로폴리머를 배리어층으로 이용하는 것을 제안하고 있다. 이들 폴리머는 첫째로 매우 고가이며 둘째로는 공정이 어렵고 폐기 문제를 야기하며, 공압출(coextrusion)로 처리했을 때 접착성이 매우 낮거나 실질적으로 폴리아미드와 상용성이 없어서, 다층 복합체의 제조 시 라미네이트층들 사이의 접착이 부적합하게 된다. 그러나 산업적 적용에서 열가소성 다층 복합체가 강한 접합을 제공하는 것은 필수적이다.
- [0010] 따라서 이들 시스템을 개선하기 위해 개발 작업이 수행되었다.
- [0011] 예로서, DE-A-4326130은 다층 복합체, 특히 폴리아미드를 포함하는 층과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 또 하나의 층을 포함하는 2층 복합체를 설명하고 있다. 강한 접합 문제는 PVDF에 폴리메타크릴아미드를 첨가함으로써 해결된다. 다시 말하면, 여기에는 접착 촉진제층(adhesion-promotor layer)이 사용되지 않고, 그 대신에 폴리아미드를 포함하는 층에 접착이 될 수 있도록 플루오로폴리머를 포함하는 층이 개질된다. 그러나, PVDF를 배리어층으로 사용하는 파이프에서의 단점은 가요성이 낮다는 것이며, 이것은 굴곡 반경이 작을 경우에 파이프의 버클링(buckling)으로 이어질 수 있다.
- [0012] EP-A-0511094는 또 다른 접근 방법을 택하며, 마찬가지로 플루오로폴리머를 포함하는 제1층과 폴리아미드를 포함하는 제2층을 구비한 2층 복합체로서, 화학적으로 매우 상이한 이들 두 층 사이에는 플루오로폴리머를 포함하는 층의 코로나 활성화를 통해 양호한 접착이 제공되는 것으로 설명되어 있다. 따라서, 여기에서도 접착 촉진제층은 사용되지 않는다.

- [0013] 미국특허 제6,524,671호는 마찬가지로 플루오로폴리머(구체적으로 RFE와의 코폴리머)를 포함하는 제1층과 폴리아미드를 포함하는 제2층을 구비한 2층 구조를 설명하고 있다. 이들 두 층간의 만족스러운 접착을 제공하기 위해, 상기 특허는 폴리아미드층의 화학적 개질을 제안한다. 이 폴리아미드층은, 예로서 무수 말레산과 불포화 탄화수소로 이루어지는 그라프트 코폴리머의 형성과 함께 극성기를 이용하여 개질된다.
- [0014] 그 밖의 문헌에는 플루오로폴리머를 포함하는 제1층과 폴리아미드를 포함하는 제2층 사이에 충분한 접착성을 제공할 수 있는 특정한 접착 촉진제층이 설명되어 있다.
- [0015] 예를 들면, 미국특허 제5,576,106호는 접착 촉진제층으로서, 이온화 광 조사에 노출시켜 입자 표면 상에 그라프트된 플루오로폴리머를 제안한다. 여기에 사용된 플루오로폴리머는 ETFE 또는 PVDF를 포함하며, 특히 그라프트 반응제로서 무수 말레산이 제안되어 있다.
- [0016] EP-A-0767190은 플루오로폴리머를 포함하는 내층과 폴리아미드를 포함하는 외층을 구비한 다층 복합체로서, 이들 사이에는 완전히 중합화된 폴리아미드와 후속하여 혼합시킨 데칸디아민과 같은 디아민으로 이루어지는 접착 촉진제층이 존재하는 것을 설명하고 있다. 이 문헌은 부가적으로 유리 디아민이 존재함으로써 아미노기 대 카르복시기의 비율이 증가되며, 따라서 양호한 접착을 달성할 수 있다고 언급하고 있다.
- [0017] 미국특허 제5,284,184호는 마찬가지로, 내층으로서 플루오로폴리머를 포함하는 층과, 외층으로서 폴리아미드층을 가진 순수한 배관을 설명하고 있다. 이들층 사이에는 열가소성 접착 촉진제층이 있으며, 그 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐아세테이트/우레탄 블렌드(blend), 및 이들의 혼합물이 제안되어 있다.
- [0018] 미국특허 제5,891,538호는 플루오로폴리머와 폴리아미드간의 접착 촉진제로서 이들 두 시스템을 포함하는 블렌드, 구체적으로는 폴리아미드와 플루오르계 수지와 플루오르계 고무의 혼합물이 제안되어 있는 다층 구조체를 설명하고 있다.
- [0019] 미국특허 제5,383,087호는 플루오로폴리머 내층과 폴리아미드 6, 폴리아미드 12 또는 폴리프로필렌을 포함하는 외층을 구비한 다층 파이프를 설명하고 있다. 이들 두 층 사이의 접착 촉진제로서 플루오로폴리머/폴리아미드 블렌드가 사용된다.
- [0020] 그러나, 플루오로폴리머와 폴리아미드를 포함하는 블렌드를 포함하는 접착 촉진제는 단지 물리적 작용만을 이용하는 것이므로 비교적 낮은 접착력 값을 갖는다. 또한, 플루오로폴리머/폴리아미드 블렌드의 사용은 장기적으로 불 때 플루오로폴리머의 탈플루오르화수소 반응(dehydrofluorination) 및 프루오로폴리머의 분해(degradation)를 초래하기 때문에 문제가 있다. 얻어지는 플루오르화수소는 호흡기도를 자극하는 매우 부식성 가스이며, 이러한 요인은 환경 및 안전상 이유에서 대부분 허용되지 않는다.
- [0021] EP-A-0670774도 이러한 응용에 사용될 수 있는 접착 촉진제로서, 폴리아미드와 폴리비닐리덴플루오라이드로 이루어지는 블렌드로부터 제공되는 것을 설명하고 있다.
- [0022] EP-A-0637509는 플루오로폴리머, 폴리에스테르 및 폴리아미드로 이루어지는 5층 파이프를 설명하고 있다. 2개의 접착 촉진제층은 열가소성 폴리우레탄, 폴리에세트 블록 아미드, 폴리에스테르 블록 아미드 폴리올레핀, 및 폴리에스테르 코폴리머를 포함한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0023] 본 발명은 폴리아미드를 포함하는 층으로서, 예를 들면 공압출 공정에서, 열가소 방식으로 처리 가능한 플루오로폴리머, 특히 TFE, HFP 및 VDF를 포함하는 플루오로폴리머에 강한 접착력으로 직접 접합될 수 있고, 또한 바람직하게는 폴리아미드를 포함하는 층과 접착 촉진제층으로 기능할 수 있는 층을 제공하고자 하는 목적에 기초한다. 본 발명의 또 다른 목적은 이들 플루오로폴리머 몰딩 조성물(moulding composition) 및 폴리아미드 몰딩 조성물을 포함하는 열가소성 다층 복합체를 제공하는 것이다. 상기 몰딩 조성물 및 그로부터 제조된 열가소성 다층 복합체는 상기 열가소성 다층 복합체에서 서로 강하게 접착되어야 하며; 특히 바람직하게는 연료에 대한 내성을 가지고 충분히 낮은 투과성을 나타내어야 한다. 따라서 구체적으로, 상기 목적은 플루오로폴리머로 이루어지는 하나 이상의 제1층 및 적어도 일부 영역이 상기 제1층과 직접 접촉되어 있는 하나 이상의 제2층을 포함하는 개선된 열가소성 다층 복합체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0024] 본 발명의 목적은 제2층이 폴리아미드-폴리아민 코폴리머로 이루어짐으로써 달성된다.
- [0025] 따라서 본 발명의 핵심은 접착층으로서 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 사용함으로써 플루오로폴리머를 포함하는 층에 대한 양호한 접착성을 제공하는 데에 있다. 매우 놀랍게도, 이들 코폴리머는 뚜렷하게 양호한 접착성을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0026] 따라서 본 발명은 특히 폴리아미드를 포함하는 층, 또는 폴리아미드-폴리아민 코폴리머로 이루어지고 열가소 방식으로 처리가능한 플루오로폴리머에 강한 접착력으로 접합되어 있거나 폴리아미드를 포함하는 다른 층에 이들 플루오로폴리머를 강한 접착력으로 접합시키는 새로운 접착 촉진제를 포함하는 층을 제공한다. 본 발명의 접착 촉진제인 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 조성물을 포함하는 층은 개별적인 층을 강한 접착력으로 접합시키기 위해 다층 복합체에서의 중간층으로 이용될 수 있다.
- [0027] 그러나, 본 발명은 또한 제3층 또는 그 이상의 층이 없으며, 그에 따라 제2층은 표면층(예컨대 외층)이기도 한 다층 복합체를 제공한다.
- [0028] 또한 지적해야 할 것은 이들 폴리아미드-폴리아민 코폴리머가 접착 촉진제층용 블렌드 내의 성분으로서 종래 기술에 이미 언급되었다는 점이다. 예를 들면, EP-A-1216825 또는 EP-A-1216826을 참조할 수 있는바, 원칙적으로 이들 문헌에 기재된 다층 복합체는, 폴리아미드(바람직하게는 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 6/66, 또는 이들의 혼합물)로 이루어지고, 선택적으로 폴리아민-폴리아미드 코폴리머로 처리된 몰딩 조성물을 포함하는 층, 및 소정량의 또 다른 폴리아미드(바람직하게는 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 612, 폴리아미드 1012, 폴리아미드 1212, 또는 이들의 혼합물)를 구비하고, 또한 적절할 경우에 그에 인접하여 에틸렌-비닐알코올 코폴리머(EP-A-1216826)를 포함하는 층을 포함한다. 폴리아미드를 포함하는 층은 여기서의 파이프의 경우에 바깥쪽에 배열되는 것이 바람직하다. 여기서의 목적은 폴리아미드를 포함하는 몰딩 조성물에서의 상용화제(compatibilizer)로서 폴리아민-폴리아미드 코폴리머를 제공하는 것, 또는 상기 폴리아민-폴리아미드 코폴리머가 없는 상태에서, 공정중에 아미드 전달반응(transamidation reaction)이 일어나기에 충분한 콤팩운딩 온도를 설정하여, 콤팩운딩 공정중에 상용화제의 기능을 갖는 폴리아미드 블록 코폴리머로 유도하는 것이다. 이 과정은 또한 차아인산, 디부틸틴 옥사이드, 트리페닐포스핀 또는 인산과 같은 적절한 촉매의 첨가를 통해 지지되는 것이 바람직하다.
- [0029] 그러나, 이들 문헌 어디에도 폴리아미드-폴리아민 코폴리머, 특히 혼합물 중에 폴리아미드의 더 이상의 분획이 없는 폴리아민-폴리아미드 코폴리머가 플루오로폴리머층에 대하여 때로는 양호한 접착성을 가질 수 있다는 취지의 언급은 전혀 없다. 또한, 상기 문헌은 화학적으로 완전히 다른 층, 예를 들어 폴리아미드 또는 에틸렌-비닐알코올 코폴리머의 층에 대한 접착 촉진제만을 항상 고려하고 있기 때문에 플루오로폴리머층을 위한 접착 촉진제로서의 전혀 다른 용도를 명백히 제시하고 있지 않다.
- [0030] EP-A-1065236, EP-A-1217041, EP-A-1216823 및 미국특허 제3,442,975호와 같이 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 설명하는 다른 문헌도 플루오로폴리머를 포함하는 가능한 인접층을 인용하고 있지 않으므로 EP-A-1216825와 EP-A-1216826과 동일하게 간주되어야 한다.
- [0031] 다층 복합체의 바람직한 제1 실시예는, 상기 플루오로폴리머가, 에틸렌을 포함하거나 포함하지 않고, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 비닐플루오라이드(VF), 퍼플루오르화 메틸비닐에테르(PMVE) 또는 비닐리덴플루오라이드(VDF)와 같은 모노머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 플루오로폴리머로부터 선택된 것을 특징으로 한다. 호모폴리머 또는 코폴리머를 이용할 수 있다. 제1층은 특히 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머(ETFE) 또는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 포함하는 층인 것이 바람직하다. 상기 플루오로폴리머는 또한 PVDF를 포함하는 코폴리머일 수도 있다. 이 층은 제2층에 대한 양호한 접착성을 제공하기 위해 반드시, 예를 들어 표면처리(참고: EP-A-0551094) 또는 플루오로폴리머의 화학적 개질(참고: DE-A-4326130)에 의해 개질어야 하는 것은 아니다. 다시 말하면 이것은 플루오로폴리머를 포함하는 층이고 접착성에 관해 개질된 층은 아닌 것이 바람직하다.
- [0032] 서두에서 이미 언급한 바와 같이, 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 열가소성 다층 복합체는 중공체(hollow body)(이하에서 중공 프로파일도 포함함) 형태를 가지거나 코팅 형태를 가질 수 있으며, 중공체인 다층 복합체의 경우에, 제1층은 중공체의 내측을 향하여 대면한 층인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 제2층이 제3층에 대해 접착 촉진제로서 작용하는 것, 즉 제2층의 적어도 일부 영역은 제3층, 특히 바람직하게는 폴리아미드를 포함하는 층에 직접 접촉하는 것이다. 제2층의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머와 제3층의 폴리아미드가 어느 정도 유사한 경우, 또는 바람직하게 제2층 및 제3층의 모노머 중 95% 이상이 동일한 경우에, 제2층과

제3층 사이에 특히 양호한 접착성이 얻어질 수 있다.

- [0033] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예의 특징은 상기 다층 복합체가 중공체로서, 제1층은 상기 중공체의 내측 방향(상기 배열은 내측에 추가 층을 가질 수도 있지만)을 적어도 간접적으로 대면하고, 제3층은 상기 중공체의 외측 방향을 적어도 간접적으로 대면하며, 상기 층들은 본질적으로 서로 직접적인 전면(全面) 접촉을 이루고 있는 것이다.
- [0034] 상기 제2층의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 및/또는 상기 제3층의 폴리아미드는, 지방족 락탐 또는 4~44개의 탄소 원자, 바람직하게는 4~18개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 12개의 탄소 원자를 가진 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물(polycondensate), 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω -아미노카르복시산을 포함하는 폴리머 또는 중축합물인 것이 바람직하다. 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 제2층의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 및/또는 상기 제3층의 폴리아미드는, 각각 2~44개의 탄소 원자를 가진, 적어도 하나의 디아민과 적어도 하나의 디카르복시산으로 이루어지는 중축합물일 수 있다. 상기 디아민은 다음에 기재된 기로부터 선택되는 하나 이상의 디아민이고: 에틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산(=헥사메틸렌디아민), 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, m- 및 p-크실릴렌디아민, 사이클로헥실디메틸렌아민, 비스(p-아미노사이클로헥실)-메탄 및 이들의 알킬 유도체, 및/또는 상기 디카르복시산은 하기 디카르복시산 중 하나 이상이다: 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복시산, 1,6-사이클로헥산디카르복시산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌디카르복시산. 그러나, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머의 제조용으로, 예를 들면 (분지형) 폴리에틸렌이민과 같은 폴리아민과 함께 유닛으로서 특정 락탐 또는 ω -아미노카르복시산이 특히 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 제2층의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 및/또는 상기 제3층의 폴리아미드에 대한 기본 물질은, PA 6, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 6T, PA 6I, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 이들의 혼합물 또는 이들 폴리아미드로 이루어지는 코폴리머로부터 선택되는 호모- 및 코폴리아미드이며, 특히 바람직한 것은 PA 11, PA 12, PA 1212, PA 10T, PA 12T 또는 전술한 폴리아미드로 이루어지는 코폴리머, 특히 PA 12T/12, PA 10T/12, PA 12T/106 및 PT 10T/106이다. 또한, 상기 제2층의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 및/또는 상기 제3층의 폴리아미드의 기본 물질은 PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA 6/6T 및 PA 6/6I일 수도 있다. 이들 폴리아미드 또는 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는 다른 폴리머, 특히 폴리에틸렌, 아크릴산으로 그래프트되거나 무수 말레산으로 그래프트된 폴리머 또는 코폴리머의 첨가, 및/또는 UV 안정화제와 열안정화제, 결정화 가속화제, 가소제, 난연제, 충격 개질제(impact modifier) 및 윤활제와 같은 첨가제를 수용할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 제2층용 폴리아미드-폴리아민 공중합체를 제조하기 위해 사용되는 폴리아민은 폴리비닐아민, 폴리아민(예; DE-A-196 54 058에 기재된 바와 같은 교대형 폴리케톤으로부터 제조된 것), 덴드리머(dendrimer), 또는 특히 바람직하게는 선형 또는 분지형 폴리에틸렌이민이다. 상기 폴리아민이 선형 또는 분지형 폴리에틸렌이민인 경우, 이들은 500~25,000 g/mol, 특히 800~5,000 g/mol 범위의 물질량을 가진 것이 바람직하다. 상기 폴리아민은 또한 20°C에서 약 1,200~5,000 mPa·s 범위의 점도를 특징으로 한다.
- [0037] 일반적으로, 상기 제2층의 몰딩 조성물(즉, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머)은 50~300 μ 당량/g 범위의 아미노 말단기 농도를 특징으로 한다. 또한 상기 몰딩 조성물은, ISO 1133에 따라 275°C/5kg에서 측정했을 때, 배관용 또는 용기용으로 10~50 cm³/10분의 체적 유량 계수(volume flow index)(MVR, 용융 체적률(melt volume rate)) 또는 광학적 도체의 코팅용으로 50~500 cm³/10분의 체적 유량 계수를 갖는 것이 바람직하다. 체적 유량 계수 MVR(종래 MVI, 즉 melt volume index)은 표준 MVR 장치를 사용하여 275°C 및 5kg의 하중 하에 용융 시간 4분으로 측정된 체적 유량 계수로서 단위는 cm³/10분이다.
- [0038] 플루오로폴리머를 포함하는 제1층은 또한 카본블랙 입자, 흑연 입자 또는 그 밖의 전기 전도성 첨가제의 혼합물을 통해 정전기성을 갖도록 하는 것이 특히 바람직할 수 있다. 이러한 조건에서 폴리아미드를 포함하는 추가 층에 양호한 접착성을 제공하는 것은 일반적으로 지극히 어렵지만, 이 경우에 제2층을 위한 본 발명의 몰딩 조성물을 이용하여 달성할 수 있다.
- [0039] 제2층에 대한 본 발명의 몰딩 조성물은, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 중의 공통 성분으로서, 바람직하게 0.2~5 중량%, 보다 바람직하게는 0.4~1.5 중량%의 양으로 폴리아민, 특히 바람직하게는 폴리에틸렌이민을 포함하고, 상기 코폴리머의 나머지 공통 분획은 바람직하게는 폴리아미드로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 그러나, 예로서 충격 개질제, 가소제 등의 기타 첨가제도 마찬가지로 제2층에 존재할 수 있다.

- [0040] 본 발명의 다층 복합체의 또 다른 바람직한 실시예는 청구의 범위 중 종속항에 기재되어 있다.
- [0041] 본 발명은 또한 플루오로폴리머 기재(substrate)에 대한 접착층, 특히 플루오로폴리머를 포함하는 기재와 폴리 아미드를 포함하는 층 사이에 접착성을 제공하기 위한 접착층으로서, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머, 특히 폴리아미드-폴리에틸렌이민 코폴리머를 포함하는 층의 이용을 제공한다. 다시 말하면, 전술한 다층 복합체의 제2층은 바람직하게 접착 촉진제로서 작용한다.
- [0042] 본 발명은 또한, 예를 들면 연료 배관과 같은 자동차 분야에서, 휘발유 또는 디젤과 같이 유체 운반 배관이나 용기로서 전술한 열가소성 다층 복합체의 이용을 제공한다. 이의 대안적인 이용은, 특히 PMMA를 포함하는 광학적 코어(core)를 구비한 광학적 도체(광학적 도파기(wave guide))의 코팅으로서, 이 경우 PMMA 방향으로 대면한 층이 플루오로폴리머를 포함하는 층이다.
- [0043] 본 발명은 또한 전술한 형태의 다층 복합체를 포함하는 폴리머 배관으로서, 상기 제1층은, 적어도 간접적으로, 0.01~0.7 mm 범위의 두께를 가진 내층이고, 그에 접하고 있는 상기 제2층은 0.05~0.3 mm 범위의 두께를 가진 접착 촉진층이고, 상기 제3층은, 적어도 간접적으로, 0.2~0.8 mm 범위의 두께를 가진 외층인 것을 특징으로 한다.
- [0044] 적어도 하나의 폴리머 배관의 층, 바람직하게 내층은 전기적으로 전도성인 것 및/또는 제1층의 내층은 전기 전도성이고 그의 폴리머 기본 물질이 바람직하게는 제1층의 기본 물질과 동일한 또 하나의 최내층인 것은 일반적인 사실이다.
- [0045] 마지막으로, 본 발명은 전술한 형태의 열가소성 다층 복합체를 포함하는 특히 중공체를 제조하는 방법으로서, 제2층용 몰딩 조성물의 제조를 위해, 상승시킨 온도에서 먼저 락탐(또는 ω -아미노카르복시산), 폴리아민, 특히 폴리에틸렌이민, 및 물을 균질화시킨 다음, 300°C보다 높게 더욱 상승시킨 온도에서 가압 하에 2시간 이상 동안 중합시키고, 이어서 대기압 하에서 온도를 강하시켜 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 얻는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다. 상기 제1층, 제2층 및 존재할 경우 제3층, 및 적절한 경우 또 다른 외층이나 내층을 특히 바람직하게는 파이프 또는 배관 또는 용기를 얻기 위해 공압출 공정에서 결합시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명의 다층 복합체는 광학적 도파기를 코팅하는 제1층으로서 플루오로폴리머가 사용되도록 하는 물리적/광학적 이유가 무엇이건 간에, 전기 엔지니어링, 기계 엔지니어링 및 자동차 산업 분야, 또한 광학 데이터 전송 분야에서 이용할 수 있다. 또한 본 발명의 다층 복합체는 특히, 예를 들면 자동차 산업 분야에서 필름이나 다층 파이프로서 사용된다. 따라서 본 발명은 폴리아미드(특히 폴리아미드 12) 및 플루오로폴리머, 예를 들면 ETFE, 또는 VDF, TFE 및 HFP를 포함하는 터폴리머를 포함하는 파이프를 서로 강한 접착력으로 접합하기 위해 공압출 공정에서 사용될 수 있는 폴리아미드-폴리아민 코폴리머 접착 촉진제를 제공한다. 상기 개별적인 층들간의 접합은 파이프 압출 직후에 존재하며, 이들 본 발명의 다층 파이프가 연료에 접촉한 후에도 유지된다.
- [0047] 이하에서 도면과 함께 실시예를 이용하여 본 발명을 구체적으로 예시한다.
- [0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예로서 제시되는, 열가소성 다층 복합체(4)를 포함하는 연료 배관의 일반적 구조를 나타낸다. 상기 배관은 바깥쪽 방향으로, 먼저 제1층인 내층(1)으로 둘러싸인 내부 공간(5)을 포함한다. 상기 내층(1)에 바로 접촉하여 제2층인 접착 촉진층(2)이 있다. 제3층인 외층(3)은 외부 공간(6)에 대하여 연료 배관과의 경계를 이루며, 중간층(2)과 직접 접촉되어 있다. 또한, 도시되지 않은 그 밖의 층, 예를 들면 내부 공간(5) 방향으로 또는 외부 공간(6) 방향으로 배열된 층을 이용할 수도 있다.
- [0049] 본 발명은 내층(1)용으로 플루오로폴리머를 포함하는 층을 이용하는 것을 목적으로 한다. 이러한 형태의 층은 이상적인 장벽(barrier) 기능을 갖는다. 이 형태의 제1층은 에틸렌-테트라플루오로에틸렌(ETFE)를 포함하는 층인 것이 특히 바람직하다(참고문헌 예; Kunststoff-Kompendium [Plastics Compendium], A. Franck 및 K. Biederbick, 제2판, 1988년, 112쪽 및 153쪽; 또는 Kunststoff Taschenbuch [Plastics handbook], K. Oberbach, 제28판, 2001년, 23쪽 및 469쪽). 일반적으로, 이것은 약 25 중량%의 에텐과 75 중량%의 테트라플루오로에텐, 즉 몰비가 약 1.2:1인 코폴리머를 포함하는 대체로 교대형인(alternating) 코폴리머이다. 이와는 달리, 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF), 예를 들면 반결정형 열가소성 물질로 내층을 형성할 수 있다(참고문헌 예; Kunststoff-Kompendium [Plastics Compendium], A. Franck 및 K. Biederbick, 제2판, 1988년, 152쪽; 또는 Kunststoff Taschenbuch [Plastics handbook], K. Oberbach, 제28판, 2001년, 23쪽 및 467쪽).
- [0050] 외층인 제3층(3)은 폴리아미드, 바람직하게는 폴리아미드 12를 포함하는 층이다. 예를 들면 충격 개질제와 같은 첨가제 및/또는 다른 첨가제가 이 층에 첨가되어 있을 수 있다.

[0051] EFTE코폴리머 또는 PVDF 코폴리머용 접착 촉진제 시스템은 제조가 어렵고, 특히 폴리아미드를 포함하는 추가층에 대한 접착을 동시에 형성해야 할 경우에 그러하다.

[0052] 하나의 가능한 해결책은 종래 기술에서 이미 언급되어 있는 바와 같이, ETFE층을 코로나(corona) 처리한 다음 폴리아미드로 코팅하는 것이다(참고문헌; EP-A-0551094). 단점은 압출 속도가 느리고 일정한 접착 값을 얻기 어려운 점이다. 다른 가능한 해법은 플루오로폴리머 및 과량의 아미노 말단기를 가진 폴리아미드를 공압출하는 방법이다. 과량의 아미노 말단기를 형성하는 통상적 방법은 중합 공정중에 염기성 조절제(또는 약간 초과량의 디아민)을 첨가하는 것이다. 여기에 들 수 있는 예는 헥사메틸렌디아민 또는 데칸디아민이나 도데칸디아민과 같은 디아민이다. 이 경우의 단점은, NH₂ 말단기의 높은 농도를 얻기 위해서는 다량의 조절제가 필요하며, 이들은 COOH 말단기와의 반응을 통해 폴리아미드 사슬 내부에 또는 사슬 말단에 결합하게 되므로 물 질량을 제한하며, 그 결과 얻어지는 폴리아미드의 점도가 너무 낮은 것이다. 그러나, 높은 점도를 가진 폴리아미드는 특별히 ETFE와의 공압출용으로 필요하다.

[0053] 이것은 폴리아미드 모노머의 중합 공정중에 저분자량 아민 조절제의 사용을 피하고, 그 대신에 아미노기를 가진 폴리머, 즉 폴리아민을 사용함으로써 달성할 수 있다. 이들 폴리아민의 예로는 폴리에틸렌아민(예로서, 독일 BASF사 제품인 Lupasol[®]로서 얻을 수 있음)이 있다. 이들 물질은 고분자 조절제라 지칭할 수 있는 것으로서 거대분자 내에 결합되어 폴리아미드-폴리아민 코폴리머를 생성한다.

[0054] 중합 공정중에 또는 반응 혼합물에 0.5~1.5 중량%의 폴리에틸렌아민이 첨가된 폴리아미드-폴리아민 코폴리머가 ETFE 코폴리머에 대한 매우 양호한 접착성을 가진다는 것이 본 발명자에 의해 밝혀졌다.

[0055] 본 발명의 제2층용 몰딩 조성물에 사용되는 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는 폴리에틸렌아민 및 4~44개의 탄소 원자, 바람직하게는 4~18개의 탄소 원자를 가진 지방족 락탐 또는 지방족 ω-아미노카르복시산을 포함하는 중축합물, 또는 6~20개의 탄소 원자를 가진 방향족 ω-아미노카르복시산을 포함하는 중축합물을 포함하는 것이 유리하다.

[0056] 여기서, 본 발명의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머용 기본 물질로 특히 적합한 것은, PA 6, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 6T, PA 6I, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 이들의 혼합물 또는 이들 폴리아미드를 기본으로 한 코폴리머로부터 선택되는 호모- 및 코폴리아미드이며, 바람직한 것은 PA 11, PA 12, PA 1212, PA 10T, PA 12T 및 전술한 폴리아미드를 기본으로 한 코폴리머, 특히 PA 12T/12, PA 10T/12, PA 12T/106 및 PT 10T/106이다. 또한 본 발명의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머용 기본 물질은 PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA 6/6T 및 PA 6/6I일 수도 있다. 그러나 특별한 목적을 위해서는 다른 종래의 폴리머도 상기 폴리아미드-폴리아민 코폴리머에 첨가될 수 있다. 또한 상기 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는 UV 안정화제, 열안정화제, 결정화 가속화제, 가소제, 난연제, 충격 개질제 및 윤활제와 같은 보통 사용되는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 제2층(2)의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머에 존재할 수 있는 또 다른 폴리머는 기능화 폴리머(functionalized polymer)이며, 그 중에는 아크릴산 또는 무수 말레산으로 그래프트된 올레핀을 포함하는 호모- 또는 코폴리머가 있다.

[0058] 이하의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0059] 제2층(2)용을 사용되는 물질인 폴리아미드-폴리아민 코폴리머:

[0060] 폴리아미드 단위: 라우로락탐(Lauro lactam)(하부의 PA 12를 제공함)

[0061] 폴리아민: 폴리에틸렌아민(Lupasol, 독일 BASF사, 표 1 참조)

[0062] [표 1]

[0063]

| | Lupasol G100 | Lupasol FG | Lupasol G20wfr |
|------------------|-----------------|---------------|-------------------|
| 점도, 20°C (mPa·s) | 1200 | 3000 | 5000 |
| 물 질량 (g/mol) | 5000 | 800 | 1300 |
| 아미노 말단기 (μ당량/g) | 8000 | 14000 | 15000 |
| 수분 함량 (%) | 50 | 1 | 1 |

- [0064] (주) wfr: 무수물
- [0065] 충격 개질제: 무수 말레산으로 그래프트된 에틸렌-프로필렌 코폴리머
- [0066] MVR 275℃/5kg: 13 cm³/10분 (DIN ISO 1133: 1991)
- [0067] DSC 용점: 55℃
- [0068] 제2층(2)용 출발 물질인 폴리아미드-폴리아민 코폴리머의 제조 방법:
- [0069] 믹서와 중합용 오토클레이브로 이루어지는 130리터 압력반응기에서 상기 물질을 제조했다. 라우로락탐, 조절제 (폴리에틸렌이민, Lupasol) 및 물을 믹서에 넣고 질소로 반복해서 불활성 분위기로 만든다. 온도를 180℃로 올리고 60분 동안 중합반응 혼합물을 균질화했다. 다음에 온도를 320℃로 올리고, 20 bar에서 5시간에 걸쳐 라우로락탐의 개환 반응을 일으킨다. 대기압으로 압력을 낮춘 후, 질소 기류 하에서 290℃에서 2시간에 걸쳐 중합반응을 진행시킨다. 폴리머 제조 공정의 종료 시점에 30 mbar의 감압을 이용하여 폴리아미드-폴리아민 코폴리머의 중합을 고도로 달성한다.
- [0070] 폴리아미드-폴리아민 코폴리머는, 예를 들면 충격 강도를 증가시키기 위해, 순수한 형태로 또는 개질제를 추가로 첨가한 후 플루오로폴리머에 대한 접착 촉진제로서 사용될 수 있다(표 3 참조). 이들 개질제는 종래의 2층 압출기를 이용하여 후속 컴파운딩 공정에 의해 첨가될 수 있다.
- [0071] 얻어지는 물질의 성질, 특히 추가층과의 복합체에서의 물성 측정:
- [0072] 다음과 같은 규격을 사용하여 본 발명의 몰딩 조성물과 종래의 몰딩 조성물(비교예)에 대한 시험을 수행하였다:
- [0073] MVR: 용융 체적률(Melt volume rate) 275℃/5kg ISO 1133, 1991에 따름
- [0074] IR: 내충격성, ISO 179/1eU에 따름
- [0075] NIR: 노치 내충격성(notched impact resistance), ISO 179/1eA에 따름
- [0076] 상대 점도: m-크레졸 중 시료의 0.5 중량% 농도에 대해 측정, EN ISO 307에 따름
- [0077] 항복 응력, 파손 시 인장 변형률 및 탄성의 인장 계수를 ISO 527에 따라 측정했다.
- [0078] 접착성 값은 2층 또는 3층으로 이루어지는 스트립, 즉 ETFE(제1층) 및 본 발명의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머(제2층), 또는 ETFE(제1층), 본 발명의 폴리아미드-폴리아민 코폴리머(제2층) 및 PA12 폴리아미드(제3층)을 포함하는 스트립의 압출을 통해 측정했다.
- [0079] 사용된 ETFE 코폴리머는 DuPont사 제품인 Tefzel[®] 2202를 포함했다. 이것은 에틸렌 및 TFE로 이루어지는 용융 처리 가능한 코폴리머이며, 고속으로 처리될 수 있다.
- [0080] 하기 표는 몰딩 재료(폴리아미드-폴리아민 코폴리머) 및 그로부터 제조된 다층 복합체의 조성 및 시험 데이터를 제시한다. 비교예는 저분자량 조절제(헥사메틸렌디아민)를 폴리에틸렌이민 대신에 반응 혼합물에 첨가한 시스템을 이용했다(성분인 동시에 폴리머 사슬 조절제로서). 표 2의 상대 점도로부터 알 수 있는 바와 같이, 저분자량 조절제는 초기 단계에서 사슬 성장을 지연시키며, 그에 따라 높은 상대 점도를 얻을 수 없게 한다.
- [0081] 여기에 제시된 모든 데이터는 중량%를 기준으로 한다.
- [0082] [표 2] 폴리아미드-폴리아민 코폴리머

[0083]

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 비교예1 |
|--------------------------|----|-------|-------|----|--------|--------|------|
| 반응 혼합물 | | | | | | | |
| LAUROLACTAM | 99 | 99.25 | 98.75 | 99 | 99.566 | 99.539 | 99.4 |
| LUPASOL G100 (50% 농도) | 1 | 0.75 | 1.25 | 1 | | | |
| LUPASOL FG | | | | | 0.434 | | |
| LUPASOL G20WFR | | | | | | 0.461 | |
| 헥사메틸렌디아민 (60%) | | | | | | | 1.01 |
| 물 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 3.75 |
| 마감처리 몰딩조성물 | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 수분 함량 | % | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0 |
| 상대 점도 (0.5%, m-크레졸) | - | 1.96 | 1.96 | 1.93 | 2.13 | 2.10 | 2.06 | 1.65 |
| MVR(275℃/5kg) | cm ³ /10분 | 28 | 25 | 22 | 14 | 20 | 46 | 70 |
| COOH 말단기 | μ 당량/g | 20 | 28 | 11 | 24 | 34 | 20 | 15 |
| NH ₂ 말단기 | μ 당량/g | 108 | 88 | 119 | 98 | 64 | 99 | 100 |
| 말단기 총량 | μ 당량/g | 128 | 116 | 130 | 122 | 98 | 119 | 115 |
| 메탄올 추출물 | % | 0.95 | 1.03 | 1.33 | 1.07 | 0.89 | 0.93 | 0.9 |
| 융점 | ℃ | 180 | 180 | 180 | 178 | 180 | 180 | 180 |

[0084] 하기 접착성은 2층 스트립에 대한 박리 시험(peel test)으로 측정했다:

[0085] 본 발명: 본 발명에서의 제1층/제2층

[0086] 실시예 1: 20N

[0087] 비교예: 비교예 1에서의 제1층/제2층 3N

[0088] [표 3] 내충격성 폴리아미드-폴리아민 코폴리머

[0089]

| | | 7 | 8 | C2 |
|----------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| 본 발명의 실시예 4에서 얻은 폴리아미드/폴리아민 코폴리머 | % | 90 | | |
| 본 발명의 실시예 6에서 얻은 폴리아미드/폴리아민 코폴리머 | % | | 90 | |
| 비교예에서 얻은 폴리아미드12 | % | | | 90 |
| 충격 개질제 | % | 10 | 10 | 10 |
| 수분 함량 | 중량% | 0.015 | 0.018 | 0.018 |
| NH ₂ 말단기 | μ 당량/g | 82 | 82 | 39 |
| COOH 말단기 | μ 당량/g | 30 | 22 | 19 |
| 말단기 총량 | μ 당량/g | 112 | 104 | 58 |
| 메탄올 추출물 | % | 1.43 | 1.56 | 1.42 |
| MVR, 275℃/21.6kg | cm ³ /10분 | 100 | 280 | 160 |
| 상대 점도 (0.5%, m-크레졸) | - | 1.97 | 1.90 | 2.01 |
| 탄성의 인장계수 | MPa | 1250 | 1200 | 1150 |
| 항복 응력 | MPa | 35 | 35 | 5 |
| 항복 응력에서의 인장 변형률 | % | 5 | 5 | 35 |
| 최종 인장 강도 | MPa | 40 | 35 | 40 |
| 파손 시 인장 변형률 | % | 115 | 115 | 200 |
| 내충격성, 23℃ | kJ/m ² | 파손없음 | 파손없음 | 파손없음 |
| 내충격성, -30℃ | kJ/m ² | 파손없음 | 파손없음 | 파손없음 |
| 노치 내충격성, 23℃ | kJ/m ² | 45 | 35 | 70 |
| 노치 내충격성, -30℃ | kJ/m ² | 13 | 12 | 17 |

[0090] 제3층인 폴리아미드 12의 층에 대한 제2층의 접착성 측정:

[0091] 2층에 대한 실험을 수행했다. 폴리아미드 12-폴리아민 코폴리머층과 외층의 폴리아미드 12 사이의 접착성은 높은 화학적 유사성으로 인해 매우 커서 이들 층을 분리할 수 없다.

[0092] 표 2와 표 3에 제시된 본 발명의 실시예에 의해 알 수 있는 바와 같이, 폴리아미드-폴리아민 코폴리머의 공통 성분으로서 폴리아민만을 사용함으로써 폴리아미드에 대한 높은 점도 및 50 μ 당량/g보다 큰 NH₂ 말단기 농도를 동시에 얻을 수 있다. 이러한 두 가지 요인은 특히 ETFE와 같은 플루오로폴리머 및 폴리아미드를 포함하는 다층 시스템을 양호한 층간 접착성을 가진 것으로 제조하고자 할 경우에 중요하다.

