

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4970478号
(P4970478)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012. 7. 4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012. 4. 13)

(51) Int.Cl.
B 3 2 B 27/34 (2006.01)

F 1
B 3 2 B 27/34

請求項の数 12 外国語出願 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2009-47465 (P2009-47465)	(73) 特許権者	505005522
(22) 出願日	平成21年3月2日 (2009. 3. 2)		アルケマ フランス
(65) 公開番号	特開2009-234259 (P2009-234259A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ
(43) 公開日	平成21年10月15日 (2009. 10. 15)		・デスティエンヌ・ドルブ、420
審査請求日	平成21年5月7日 (2009. 5. 7)	(74) 代理人	100092277
(31) 優先権主張番号	0851380		弁理士 越場 隆
(32) 優先日	平成20年3月3日 (2008. 3. 3)	(74) 代理人	100155446
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 越場 洋
前置審査		(72) 発明者	ヴァンサン フェラロ
			フランス国 27180 サンーセバスチ
			ャン ドゥ モルセン リュ ルイーズ
			ミシエル 14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一つの安定化層を有する多層構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記の内層（1）と外層（2）：

主成分として少なくとも一種のポリアミドと少なくとも一種の有機安定剤とを含み且つ銅を含まない組成物から成る、流体と接触する内層（1）、

主成分として少なくとも一種のポリアミドと少なくとも一種の銅ベースの安定剤とを含む組成物から成る、空気と接触する外層（2）

の2つの層を有する多層構造物であって、

外層（2）を構成する組成物は、窒素原子に対する炭素原子の平均数が少なくとも10である少なくとも一種の高炭素ポリアミドを主成分として含み、

上記の銅ベースの安定剤がハロゲン化銅、酢酸銅、ハロゲン化銅または酢酸銅と少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物との混合物およびこれらの混合物の中から選択され

る、
上記の有機安定剤がフェノール系酸化防止剤、アミン型の酸化防止剤、亜リン酸型の安定剤、HALSおよび紫外線吸収剤およびこれらの混合物の中から選択されることを特徴とする多層構造物。

【請求項 2】

内層（1）の組成物が他の遷移金属も含まない請求項1に記載の構造物。

【請求項 3】

ポリアミドがPA11、PA12、PA10.10、PA10.12、PA6.18、

PA10. T、c o PA12 / 10. Tおよびc o PA11 / 10. Tおよびこれらの混合物の中から選択される請求項 1 または 2 に記載の構造物。

【請求項4】

自動車用の流体に対する少なくとも一つのバリヤ層をさらに含み、このバリヤ層はEVOHコポリマー、ポリアミドまたはポリアミド混合物の中から選択される少なくとも一種のポリマーを含む組成物から成り、上記ポリアミドは窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が9以下である低炭素ポリアミドである請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項5】

コポリアミド6 / 12の混合物、官能化ポリオレフィンおよび一種以上のポリアミドの混合物、官能化ポリオレフィンおよび一種以上のポリアミドと官能化ポリオレフィンとの混合物の中から選択される組成物から成る少なくとも一つのバインダ層をさらに有する請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項6】

各層を構成する組成物中に存在する主成分のポリアミドの融解熱が25 J / g (DSC) 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項7】

各層を構成する組成物中に存在する主成分のポリアミドの融点が170℃以上である請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項8】

下記の内層(1)と外層(2)の2つの層から成る請求項 1 ～ 3、6 および 7 のいずれか一項に記載の構造物：

窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が少なくとも9である少なくとも一種の高炭素ポリアミドと有機安定剤とを含む組成物から成る内層(1)、

窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が少なくとも10である少なくとも一種の高炭素ポリアミドと銅ベースの安定剤とを含む組成物から成る外層(2)。

【請求項9】

下記の内層(1)、中間バインダ層(2)および外層(3)の層から成る請求項 1 ～ 3 および 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の構造物：

芳香族単位を有する少なくとも一種のポリアミドと有機安定剤とを含む組成物から成る内層(1)、

請求項 5 に記載の中間バインダ層(2)、

窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が少なくとも10である少なくとも一種の高炭素ポリアミドと銅ベースの安定剤とを含む組成物から成る外層(3)。

【請求項10】

パイプ、コンテナ、フィルムまたはプレートの形をした請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項11】

車両中に存在する流体の輸送または貯蔵での請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の構造物の使用。

【請求項12】

上記流体がオイル、ブレーキ液、尿素溶液、グリコールベースの冷却液、燃料の中から選択される請求項 11 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2つの層を有し、その一方の層は銅を含まない少なくとも一種のポリマーから成り、他方の層は少なくとも一種の銅ベースの安定剤を含む少なくとも一種のポリマーから成る多層構造物に関するものである。

本発明はさらに、上記多層構造物を有するパイプと、その流体の輸送または貯蔵での使

10

20

30

40

50

用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車の分野、より一般的には輸送分野では新しい燃料組成物が常に関連されており、特に、技術的理由からバイオ燃料が徐々に市場に出てきている。しかし、このバイオ燃料は腐食性が高いので、この新規な燃料と接触する熱可塑性部品の品質を高くすることが必要である。

エンジン周りの空気温度は効率を上げ、騒音を減らすために上昇しているので、エンジン周りの部品は耐熱老化性（熱風中での耐酸化性）を高くすることが重要である。これは特にコモンレール直接噴射ディーゼルエンジンの場合に当てはまる。燃料輸送用のポリアミドベースの熱可塑性パイプの場合は外面が熱風と接触し、内面が新規なバイオ燃料、特にバイオディーゼルと接触する。

10

【0003】

この新規なバイオ燃料およびバイオディーゼル燃料は従来の化石燃料よりはるかに腐食性がある。外部温度が高いと、燃料の温度も高くなる傾向があり、それによってポリアミド熱可塑性樹脂に対する腐食性がさらに増す。従って、燃料に対する耐老化性を高くしなければならない。バイオ燃料、特にバイオディーゼル燃料では特に非化石由来の極性誘導体の比率が増加しているため腐食性がより高くなっている。バイオ燃料は高温の影響下では酸化および分解に対して特に弱い。そのため一般的に過酸化物が形成される。この過酸化物はフリーラジカルに分解し、このフリーラジカル自体は上記燃料と接触する自動車部品中のポリマー材料（例えば燃料の供給または排出用ポリアミドパイプ）を攻撃する。

20

【0004】

特に、不飽和脂肪エステルを含むバイオディーゼル燃料はこの酸化に対して極めて弱い。一般にバイオディーゼル燃料は5～30%の脂肪エステル（B30とよばれるバイオディーゼル燃料では30%）を含む。製造メーカーの認定試験はB100、すなわち100%脂肪エステルから成るバイオディーゼル燃料に対して行うことが多い。この脂肪エステルは油、特に菜種油（RME）、大豆油（SME）またはヤシ油から得られる。

本発明の対象は燃料、その他の腐食性液体、例えば冷却液の循環に用いるパイプの形をした構造物、エンジンの近くにある部品またはタンクのような構造物にあるが、これらに限定されるものではない。

30

【0005】

これら構造物はその耐熱老化性を高めるために一般にポリマー、一般にはポリアミドと、各種添加剤（例えば可塑剤、衝撃改質剤および安定剤）とを含む組成物で作られている。

上記安定剤は有機安定剤、一般には有機安定剤の組合せ、例えばフェノール型の一次酸化防止剤（例えば、チバ（Ciba）社の製品イルガノックス（Irganox）245、1098、または1010のようなタイプ）、亜リン酸型の二次酸化防止剤で、必要に応じてさらに他の安定剤、例えばヒンダードアミン系光安定剤を意味するHALS（例えばチバ（Ciba）社の製品チヌバン（Tinuvin）770）、紫外線吸収剤（例えばチバ（Ciba）社の製品チヌバン（Tinuvin）312）、または、フェノールまたはリン酸ベースの安定剤にすることができる。アミン型の酸化防止剤、例えばクロンプトン（Crompton）社の製品ナウガード（Naugard）445、または多官能性安定剤、例えばクラリアント（Clariant）社の製品ニロスタブ（Nylostab）S-EEDを用いることもができる。

40

【0006】

この安定剤を無機安定剤、例えば銅ベースの安定剤にすることもできる。このような無機安定剤の例としては、ハロゲン化銅および酢酸塩が挙げられる。場合によってはその他の金属、例えば銀を考えることもできるが、これらの金属は効果が少ないことが知られている。この銅ベースの化合物は一般にハロゲン化アルカリ金属、特にハロゲン化カリウムと組み合わせられる。これらの無機安定剤はポリマー鎖の切断を防ぐ傾向があるので、構造

50

物が熱風中、特に100～120℃以上の温度で長期間耐熱性を高めなければならないときに用いられる。エンジンフード下は温度が上昇するので、長期間、部品を熱風からの攻撃に対して耐劣化性（自動車の使用役寿命）にするためには上記無機安定剤を用いる必要がある。

【0007】

しかし、残念なことに、無機安定剤で安定化した構造物から成る部品はバイオ燃料、特にバイオディーゼル燃料、例えば大豆油（SMEまたはダイズメチルエステル）から得られるエステルをベースにしたバイオディーゼル燃料と接触すると耐劣化性の点に問題が生じる。この問題はこのバイオ燃料中の「バイオ」化学種、すなわち非化石由来の化学種（エステル）の比率が高く且つバイオ燃料の温度が高い（一般に120℃以上）の時に悪化する。これは、これらのバイオ燃料はほぼ実質的に分解し、過酸化物がPON>50さらには200以上という無視できない量で生成されるためである（PONは過酸化物数である）。これらの過酸化物は銅の作用（および銅ほどではないが、他の金属の作用）で容易にフリーラジカルに分解する。これらのラジカルはポリマーを攻撃し、ポリマーの化学分解およびポリマーの機械的強度特性の損失、従って、構造物の破壊（非一体化）につながる危険性がある。

10

従って、耐熱老化性（例えば熱風との接触した場合）が極めて良好であると同時に、腐食性流体（または経時的に腐食性になりやすい流体）、例えばバイオ燃料と接触した時の耐老化性が極めて良好である、という2つの特性を有する構造物を見出すことが有利である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第2,705,227号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】ISO規格1874-1:1992「プラスチック類—成形および押出用のポリアミド（PA）材料—パート1：名称」、特に3頁（表1および表2）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

本発明の目的は、上記問題を解決し、上記欠点を無くすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の対象は、少なくとも下記の（1）と（2）の2つの層を有する多層構造物にある：

（1）少なくとも一種のポリマーを含み、且つ、銅を含まない組成物から成る流体と接触する内層とよばれる層、

（2）少なくとも一種のポリマーと少なくとも一種の銅ベースの安定剤とを含む組成物から成る空気と接触する外層とよばれる層。

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

これらの2つの層を構造物中で組み合わせることによって所望の効果、すなわち耐熱老化性と過酸化バイオ燃料に対する耐性とをそれぞれ高めることができる。

内層と外層は良好な接着力を有するのが有利である。それによって層間剥離、特に経時的な層間剥離の現象を避けることができる。この現象を避けるためには内層と外層の組成物を慎重に選択するか、適切なバインダの層を介在させる。

構造物の成分

「銅ベースの安定剤」とは、少なくとも一つの銅原子、特にイオンまたはイオン化可能な形、例えば錯体の形をした銅原子を含む化合物を意味する。

50

内層の組成物はその他の遷移金属も含まないのが好ましい。

内層組成物は銅ベースの安定剤を含まず（好ましくはその他の遷移金属も含まない）が、少なくとも一種の有機安定剤を含むことができる。

「有機安定剤」とは、金属原子を含まない化合物を意味し、主として炭素原子、水素原子、場合によって酸素、窒素、硫黄および燐原子から成る。この有機安定剤によって特にポリマーの熱安定性を高めることができる。

内層と外層の組成物で用いるポリマーは同一でも異なってもよい。用いるポリマーは熱可塑性ポリマーであるのが好ましい。

特に、本発明の対象はポリアミドベースの多層構造物、すなわち内層および外層の少なくとも一方の層の組成物中で用いるポリマーがポリアミドまたはポリアミド混合物である構造物にある。

10

構造物の各層を構成する組成物は主としてポリアミドまたはポリアミドの混合物から成るのが有利である。

好ましい本発明の対象は少なくとも下記(1)と(2)の2つの層を含む多層構造物である：

(1) 少なくとも一種のポリアミドを主成分として含み、好ましくは少なくとも一種の有機安定剤を含み、銅を含まない組成物から成る内層、

(2) 主成分として少なくとも一種のポリアミドと少なくとも一種の銅ベースの安定剤とを含む組成物から成る外層。

【0013】

20

ポリアミド以外のポリマーをベースにした外層と、ポリアミド以外のポリマーをベースにした（銅を含まない安定化）内層とを有する多層構造物を考えることもできる。この例としては特に2層構造物、例えば下記(1)と(2)とから成るパイプを考えることができる：

(1) PA11と銅ベースの安定剤とを含む層、

(2) ポリプロピレン、必要に応じてさらに有機安定剤を含む層。

【0014】

2層の中の一方の層の組成物が銅ベースの安定剤を含み、他方の層の組成物が銅を含まない、2つのPVDF層から成る2層構造物を考えることもできる。

内層および外層は主としてポリアミドまたはポリアミドの混合物から成るのが好ましい。

30

主成分であるポリマーは内層および外層の少なくとも一つを構成する組成物の全重量に対して少なくとも50重量%を占めることができる。

【0015】

本明細書で「ポリアミド」(PA)という用語は下記を示す：

(1) ホモポリマー

(2) 種々のアミド単位、例えばラクタム-6およびラクタム-12から得られるアミド単位を有するコポリアミド6/12をベースにした、コポリマーまたはコポリアミド、

(3) ポリアミドが主成分であるポリアミドアロイ。

【0016】

40

好ましくはないが、広い意味では本発明の範囲に含まれるコポリアミドの種類も存在する。これらのコポリアミドはアミド単位（主成分となるので、実際には広い意味でコポリアミドとみなすべきである）だけでなく、アミドでない種類の単位も含むコポリアミドである。最も有名な例はPEBAすなわちポリエーテルブロッカーアミドおよびその変形例のコポリアミド-エステル-エーテル、コポリアミド-エーテルおよびコポリアミド-エステルである。これらの中では、ポリアミド単位がPA12のポリアミド単位と同じであるPEBA-12およびポリアミド単位がPA6, 12のポリアミド単位と同じであるPEBA-6, 12が挙げられる。

【0017】

上記ホモポリアミド、コポリアミドおよびアロイはその窒素原子一つ当たりの炭素原子

50

の数でも区別される。

高炭素ポリアミドは窒素原子（N）に対する炭素原子（C）の含有率が高いポリアミドである。アミド基（ $-CO-NH-$ ）と同じ数の窒素原子が存在する。高炭素ポリアミドは窒素原子一つ当たり少なくとも約9個の炭素原子を有するポリアミド、例えば、ポリアミドー9、ポリアミドー12、ポリアミドー11、ポリアミドー10.10（PA10.10）、コポリアミド12/10.T、コポリアミド11/10.T、ポリアミドー12.Tおよびポリアミドー6.12（PA6.12）である。Tはテレフタル酸を表す。

【0018】

高炭素ポリアミドは極めて可撓性があり、しかも極めて強靱な材料（特に低温衝撃性、熱風中の耐老化性、耐塩化亜鉛性がある）である。この型のポリアミドを主とした組成物は多層構造物の外層として用いるのが有利であり、内層としても用いられる。

10

ポリアミドー11およびポリアミドー12の2つのポリアミドは固体および熔融状態での特性が極めて似ている。これらは特に極めて可撓性があるので、可撓性且つ強靱なポリアミドの役目をするのに特に適している。多くの場合、一方または他方を用いることができる。しかし、ポリアミドー11は特に耐低温衝撃性および高温での機械的強度（例えば高温破裂強度）の観点で、ポリアミドー12の特性よりも優れた特性を有することは理解できよう。従って、ポリアミドー11は特に極端な状況で好ましい。ポリアミドー11は植物原料から得られるのでバイオポリマーであり、再生可能であるという利点をさらに有する。

【0019】

20

低炭素ポリアミドは窒素原子（N）に対する炭素原子（C）の含有率が低いポリアミドである。このポリアミドは窒素原子一つ当たり約9個未満の炭素原子を有するポリアミド、例えば、ポリアミドー6、ポリアミドー6.6、ポリアミドー4.6、コポリアミド6.T/6.6、コポリアミド6.I/6.6、コポリアミド6.T/6.I/6.6およびコポリアミド9.Tである。Iはイソフタル二酸を表す。

低炭素ポリアミドをベースにした組成物はより脆くなるが、燃料に対するバリア特性を有する。すなわち、燃料に対して極めて難透過性になる。従って、多層構造物の中央層、さらには内層として用いるのが有利である。

【0020】

ポリアミドの定義に用いた命名はISO規格1874-1:1992「プラスチック類—成形および押出用のポリアミド（PA）材料—パート1：名称」、特に3頁（表1および表2）に記載され、当業者には周知である。

30

PA-X.Y型（Xはジアミンから得られる単位を表し、Yは二酸から得られる単位を表す）のホモポリアミドの場合には、窒素原子一つ当たりの炭素原子の数はジアミンXから得られる単位中および二酸Yから得られる単位中に存在する炭素原子の平均数である。従って、PA6.12は窒素原子一つ当たり9個の炭素原子を含むPA、換言すればC9

PAである。PA6.13はC9.5である。PA-12TはC10で、Tすなわちテレフタル酸はC8である。

【0021】

コポリアミドの場合も、窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数は同じ原理に従って計算される。この計算は各アミド単位のマール比で行われる。従って、 $c o P A - 6 . T / 6 . 6 \ 6 0 / 4 0 m o l \%$ は $C 6 . 6 : 6 0 \% \times (6 + 8) / 2 + 4 0 \% \times (6 + 6) / 2 = 6 . 6$ である。非アミド型の単位を含むコポリアミドの場合は、アミド単位の部分に対してのみ計算を行う。従って、例えば、アミド単位12とエーテル単位とのブロックコポリマーであるPEBA-12では、窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数はPA12と同様に12であり；PEBA-6.12ではPA6.12と同様に9になる。

40

【0022】

混合物またはアロイの場合は、窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数の計算をポリアミドから成る部分に対してのみ行う。例えば、67重量部のPA12（窒素原子一つ当たり12個の炭素原子）と33重量部のPA6（窒素原子一つ当たり6個の炭素原子）とを

50

有する組成物は、窒素原子一つ当たり10個の炭素原子を含むポリアミド組成物、すなわちC10となる。計算の仕方は以下の通り： $12 \times 67 / (67 + 33) + 6 \times 33 / (67 + 33)$ 。40重量部のEPR衝撃改質剤（ポリアミドではない）を含む同様の組成物の場合は、窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数は同様に10となる。

【0023】

内層および外層の少なくとも一方の層の組成物の主成分のポリマーは一般にマトリクスとよばれる連続相を形成するポリマーに対応し、高炭素ポリアミドまたはポリアミド混合物、すなわち窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が少なくとも7.5、好ましくは少なくとも9、さらに好ましくは少なくとも10であるポリアミドであるのが好ましい。「ポリアミドの混合物」とは上記定義の「ポリアミド」に対応する少なくとも2種のポリマーの混合物を意味する。

10

【0024】

特に、このポリアミドはPA11、PA12、PA10.10、PA10.12、PA6.18、PA10.T、PA12/10.TおよびPA11/10.Tおよびこれらの混合物の中から選択される。

このポリアミドまたはポリアミドの混合物は高温のバイオ燃料、特にアルコールベースのバイオ燃料に耐えるように選択される。このポリアミドまたはポリアミドの混合物は十分に半結晶になるように選択する。すなわち、組成物中のポリアミドの重量に対して融解熱が25 J/g（DSC：示差走査熱量測定によって測定）以上になるように選択するのが好ましい。

20

【0025】

本発明の組成物中に存在するポリアミドの融解熱はISO 11357規格に従って測定する。すなわち、ポリアミドを最初に20℃/分で280℃の温度まで加熱し、次に20℃/分で20℃の温度まで冷却し、次いで2回目の加熱を20℃で280℃の温度まで行い、この2回目の加熱中に融解熱を測定する。

上記ポリアミドまたはポリアミドの混合物は高い加工温度で用いることができるのが好ましい。ポリアミドの融点は170℃以上であるのが好ましい。

外層中に存在する銅ベースの安定剤は塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、酢酸第一銅および酢酸第二銅の中から選択することができる。銀のようなその他の金属のハロゲン化物および酢酸塩と銅ベースの安定剤との組合せを挙げることできる。これらの銅ベースの化合物は一般にアルカリ金属ハロゲン化物と組み合わされる。CuIとKIとの混合物（CuI/KI比は一般に1:5～1:15である）が周知な例である。この安定剤の例はポリアド（Polyadd）P201（チバ（Ciba）社）である。

30

【0026】

銅ベースの安定剤の詳細については特許文献1（米国特許第2,705,227号明細書）を参照されたい。最近、銅錯体のような銅ベースの安定剤、例えばブルゲマン（Bruggemann）社の製品ブルゴレン（Bruggolen）H3336、H3337およびH3373が出た。

銅ベースの安定剤はハロゲン化銅、酢酸銅、ハロゲン化銅または酢酸銅と少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物との混合物およびこれらの混合物、好ましくはヨウ化銅とヨウ化カリウムとの混合物（CuI/KI）の中から選択するのが有利である。

40

銅ベースの安定剤は構造物の外層を構成する組成物中に、上記組成物の全重量の0.05～1.5重量%の含有率で存在する。

【0027】

本明細書で用いられる「～」は両限界値を含むことは理解できよう。

内層は銅ベースの安定剤を含んではならない。

内層を構成するポリマーが十分な耐性を有するか、本質的に極めて安定であるときは、内層は有機安定剤を含んでいなくてもよい。内層のポリマーが上記のような安定性の問題を有する場合には有機安定剤が必要である。

50

【0028】

内層中に存在する有機安定剤は下記の中から選択することができるが、これらに限定されるものではない：

- (1) フェノール系酸化防止剤、例えばチバ (Ciba) 社の製品イルガノックス (Irganox) 245、イルガノックス (Irganox) 1010、イルガノックス (Irganox) 1098、チバ (Ciba) 社の製品イルガノックス (Irganox) MD1024およびグレートレイク (Great Lakes) 社の製品ローイノックス (Lowinox) 44B25、
- (2) リン酸ベースの安定剤、例えば亜リン酸塩、例えばチバ (Ciba) 社の製品 Irgafos 168、
- (3) 紫外線吸収剤、例えばチバ (Ciba) 社の製品チヌバン (Tinuvin) 312、
- (4) 上述のHALS、
- (5) アミン型の酸化防止剤、例えばクロンプトン (Crompton) 社の製品ナウガード (Naugard) 445、またはヒンダードアミン型の安定剤、例えばチバ (Ciba) 社の製品チヌバン (Tinuvin) 770、
- (6) 多官能性安定剤、例えばクラリアン (Clariant) 社の製品ニロスタッヤ (Nylostab) S-EE D。

10

【0029】

これらの有機安定剤の2種以上の混合物も可能であることは明らかである。

20

有機安定剤は構造物の内層を構成する組成物のポリマー中に、上記組成物の全重量に対して0.3〜3重量%の含有率で存在するのが好ましい。

内層および外層の少なくとも一方の層の組成物は上記組成物の全重量に対して30重量%以下の衝撃改質剤を含むことができる。

衝撃改質剤はISO 178規格に従って測定した曲げ弾性率が100MPa以下で且つTgが0℃以下であるポリマーから成るのが有利である。

【0030】

この衝撃改質剤は一種以上のポリオレフィンから成り、これらのポリオレフィンの全てまたは一部はカルボン酸、無水カルボン酸およびエポキシド官能基の中から選択される官能基を有するのが好ましい。特に、ポリオレフィンはエラストマーの種類のエチレンとプロピレンとのコポリマー (EPR)、エラストマーの種類のエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー (EPDM) およびエチレン/アルキル (メタ) アクリレートコポリマーの中から選択することができる。

30

内層および外層の少なくとも一方の層の組成物、好ましくは内層の組成物は上記組成物の全重量に対して50重量%以下の半結晶ポリオレフィンまたはポリオレフィンの混合物 (ISO 178規格に従って測定した曲げ弾性率が300MPa以上、有利には800MPaである) を含む。

【0031】

半結晶硬質ポリオレフィンまたは半結晶硬質ポリオレフィンの混合物の全てまたは一部はカルボン酸、無水カルボン酸およびエポキシド官能基の中から選択される官能基を有することができる。半結晶ポリオレフィンまたはポリオレフィンの混合物は高密度ポリエチレンおよびホモポリマーまたはあまり共重合化していないポリプロピレンの中から選択するのが好ましい。

40

内層および外層の組成物は通常の添加剤、例えば可塑剤、染料、顔料、蛍光増白剤、核剤、帯電防止充填剤、例えばカーボンブラックまたはカーボンナノチューブを含むこともできる。

アメリカ合衆国のような特定の国の法律に対しては、帯電防止性の内層を有する多層構造物は特に追加の利点を有する。

【0032】

構造物の種類

50

本発明の一つの有利な変形例では、バリヤ特性すなわち自動車流体、特に燃料に難透過性を有する層を少なくとも一つ有することができる。

第1実施例では、バリヤ層はフルオロポリマーおよびエチレンービニルアルコールコポリマー（EVOH）の中から選択される少なくとも一種のポリマーを主成分として含む組成物で構成することができる。

フルオロポリマーはポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）およびエチレンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（EFEP-C）の中から選択するのが有利である。フルオロポリマーは官能化されていてもよい。特に無水物ー官能化PVDFを用いることができる。

バリヤ層はEVOHコポリマーを主成分として含む組成物から成るのが好ましい。

10

【0033】

第2実施例では、自動車流体用のバリヤ層は低炭素結晶性ポリアミド、好ましくは芳香族単位を有するもの、および、少なくとも一種の低炭素ポリアミド、好ましくは芳香族単位を有するものとポリオレフィンとのアロイの中から選択される少なくとも一種のポリアミドを主成分として含む組成物で構成することができる。

特に好ましい変形例では、バリヤ層は窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が9以下、好ましくは8.5以下、好ましくは7.5以下である少なくとも一種の低炭素ポリアミドを主成分として含み、芳香族単位を含むポリアミドを任意成分として含む組成物から成る。

低炭素ポリアミド、必要に応じて高結晶性で、必要に応じて芳香族単位をベースにした低炭素ポリアミドは最も有利なバリヤ特性を有する材料である。その理由はポリアミドの炭素含有率が低ければ低いほど、また、芳香族単位の含有率が高ければ高いほど、ポリアミドのバリヤ機能が高まるためである。

20

【0034】

輸送または貯蔵される流体が巨大分子、例えばディーゼルおよびバイオディーゼル燃料（標準ディーゼルと脂肪エステルとの混合物）から成る流体である場合には、高炭素ポリアミドをベースにした材料はバリヤ特性の点で十分に満足である、すなわち流体に極めて難透過性である。

結果として、この場合は、本発明の2層構造物を内層および外層の2層のみで構成することができる。

30

従って、本発明の構造物は下記（1）と（2）の層で構成することができる：

- （1）高炭素ポリアミドと、有機安定剤とを含む組成物から成る内層とよばれる層、
- （2）高炭素ポリアミドと、銅ベースの安定剤とを含む組成物を含む外層とよばれる層。

【0035】

高炭素ポリアミドは例えばPA12にすることができる。

【0036】

燃料または流体（多層構造物中で輸送または貯蔵される）が低分子、例えば燃料およびバイオ燃料（標準燃料とアルコールとの混合物）を含む場合にはバリヤ材料の存在が必要である。

本発明の一変形例では、自動車流体用のバリヤ層は内層とよばれる層で形成できる。この変形例では、内層の組成物は上記定義のフルオロポリマー、例えばテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンEFEP-C（付属書1の構造物4）またはフッ化ポリビニリデンPVDFで形成される。すなわち、これらのポリマーの一部はそれ自体十分に耐性があるので、耐老化性を強化するためにこの組成物に有機安定剤を添加する必要をなくすることができる。

40

本発明の別の有利な変形例では、構造物は内層と外層との間に配置される少なくとも一つのバインダ層を有することもできる。

特に、高炭素ポリアミドをベースにした層を、低炭素ポリアミドまたはEVOHをベースにした層と接着させる必要があるときは、バインダ層をコポリアミド6/12（一方が単位6を多く含み、他方が単位12を多く含む）の混合物、官能化ポリオレフィンおよび

50

複数のポリアミドと官能化ポリオレフィンとの混合物の中から選択される組成物で構成するのが有利である。

【0037】

従って、バインダは一種以上のポリアミド、コポリアミド、グラフト化ポリプロピレンを単独でまたは混合物として、または、添加剤との混合物として含むことができる。

実施例中で挙げたバインダ組成物の例を参照することができる。

この最後の実施例では、構造物を3層、すなわち、銅ベースの安定剤を含む高炭素ポリアミドの外層としての強靱層、中間バインダ層、窒素原子一つ当たりの炭素原子の平均数が9以下である、有機安定剤を含むことができる層としてのポリアミドバリヤ層で構成することができる。好ましい一つの実施例では、バリヤポリアミドは芳香族単位を有する。

10

【0038】

バリヤポリアミドを高結晶性ポリオレフィンと組み合わせる場合は、特にバイオ可燃物、特に高い含有率でエタノールを含むバイオ燃料の場合に、バリヤ効果がさらに強化される。特に、脂肪族低炭素ホモポリアミドのような極性ポリマー、および、高密度ポリエチレン(HDPE)のような高結晶であるが無極性のポリマーをベースにした組成物は無極性炭化水素と極性アルコールとの混合物、例えばバイオ燃料に対してバリヤを提供するのに特に適している。芳香族単位を有する、好ましくは炭素含有率の低いポリアミドもバリヤポリアミドとみなすことができることは明らかである。

【0039】

EVOH層をバリヤ層として用いる場合には一つまたは複数のバインダ層が必要になることもある。

20

EVOH層をバリヤポリアミドの内層と、中間バインダ層との間に挿入することで流体に極めて難透過性の構造物が得られる。バイオ燃料バリヤ効果(アルコール、特にエタノールを含む燃料に対する)は、EVOHのビニルアルコール単位の含有率が高いほど、且つ、エチレン単位の含有率が低いほど顕著になる。例えば、24%のエチレンを含むEVOHは44%のエチレンを含むEVOHより効果が高くなる。さらに、ビニルアルコール単位を多く含み且つエチレン単位をあまり含まないEVOHは、バイオ燃料の温度が高ければ高いほど、それに比例してバイオ燃料に対する耐性が高まる。

【0040】

4つの層を有する構造物と、外層として高炭素ポリアミドを有する対称的な5つの層を有する構造物は区別することができる。後者の構造物の方が衝撃強度、耐ZnCl₂性および耐酸化物性が大きい。

30

別の実施例の構造物は内層と外層との間に下記(1)~(3)の連続層の少なくとも一つを有することができる：

- (1) 内層に配置される任意層としての第1バインダ層、
- (2) 少なくとも一つの間層、
- (3) 中間層と外層との間に配置される任意層としての第2バインダ層。

別の実施例では、各中間層は下記を含むことができる：

- (1) 接着剤またはバインダ組成物、または、
- (2) 下記の中から選択することができるバリヤ材料：

40

(a) エチレン-ビニルアルコールコポリマー(EVOH)、低炭素ポリアミド、T_gが高い(80~200℃)非晶質ポリアミド、例えばc o P A 6 . I (Iはテレフタル酸である)、半結晶ポリフタルアミド(単独または混合物)または官能化または非官能化オレフィンをベースにしたこれらの組成物、可塑剤、衝撃改質剤、安定剤およびその他の添加剤または上記定義のポリアミドAをベースにした組成物、または、

(b) 無水物またはアミンまたは酸鎖末端と反応する別の官能基で官能化されたポリマーをベースにした組成物、例えば、フルオロポリマー、例えば官能化ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、官能化エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)、官能化エチレン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(EFEP)、官能化硫化ポリフェニレン(PPS)または官能化ポリブチレンナフタレート(PB

50

N)。

【0041】

「官能化」とは他の層を構成するポリマーの鎖末端と反応可能な反応性官能基の存在を意味する。

別の実施例では、構造物の各層の連続相をポリアミドで構成することができる。

多層構造物の物理的結着性を確実にし且つ問題（例えばジョイントでの漏れ）を避けるために、層の組成物、特にバインダの組成物は構造物をバイオディーゼル燃料B30中に80℃で200時間浸漬した後、（最も弱い界面の）剥離力が少なくとも20N/cm（剥離は50mm/分で90°の角度で実施）になるようにするのが好ましい。

【0042】

本発明構造物の内層および外層の厚さは50～950μm（限界値を含む）にすることができる。

上記の構造物はパイプ、コンテナ、フィルムまたはプレート、好ましくはパイプの形にすることができる。

本発明の別の対象は、流体、特に車両およびその他の移動手段中に存在する流体の輸送または貯蔵での上記構造物の使用にある。

対象となる流体は極性および／または無極性流体にすることができ、この流体は特にオイル、ブレーキ液、尿素溶液、グリコールベースの冷却液、燃料、特にバイオ燃料の中から選択することができる。

バイオ燃料の中では、燃料とアルコールとの混合物、特にバイオ燃料（ディーゼルと植物由来のエステルとの混合物）が挙げられる。菜種油（RME）および大豆油（SME）が挙げられる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0043】

1. 組成物の実施例

本発明の多層構造物とコンパチブルで、多層型の実施例で用いられる層の組成物の実施例を以下に示す。

この組成物は一般に、当業者に周知の技術である押出コンパウンディングによって製造される。変形例、例えば「ドライブレンド」法をもちいることもできる。実施例の熱可塑性組成物は同時回転ギア式の2軸押出機、例えば40mmのWerner & Pfleiderer Super-Compounderで、押出量70kg/時および速度300回転/分でコンパウンディングする技術によって製造される。押出機の温度は対象となるポリマーのタイプに依存する。組成物のポリマーが全て押出機で確実に熔融される、すなわち、押出機の温度が組成物の最高熔融ポリマーの融点より十分に高くなるように注意する。

PA11、PA12、PA6、PA610、PA612、PA614、MXD6、EVOH、PVPDFまたはamPASAを含む組成物では、加熱帯域を270℃にして押出機でコンパウンディングを行う。

PA1210TまたはETFEをベースにした組成物ではプロセスを280℃で行わなければならない。

PPAまたはPPAaをベースにした組成物ではプロセスを310℃で行わなければならない。

PPAbをベースにした組成物ではプロセスを320℃で行わなければならない。

【0044】

PA1210T-Cu

cOPA12/10. T、すなわち、50mol%の10. Tを有するコポリアミド12を意味する。10. TはC10直鎖ジアミンに対応し、Tはテレフタル酸に対応する。このコポリマーはMnが20000である。このコポリマーは0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤で安定化される。この安定剤は10重量%のヨウ化銅と、80重量%

10

20

30

40

50

のヨウ化カリウムと、10重量%のステアリン酸亜鉛とから成る。

PA11Cu

Mn（数平均分子量）が29000で、5重量%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水物型の6重量%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが6）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

PA11Impact

Mn（数平均分子量）が29000で、重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水物型の20%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが6）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

10

PA11Ccu

Mn（数平均分子量）が29000で、5%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、重量比が79/18/3のエチレン/ブチルアクリレート/無水物型の6重量%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが5）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

20

PA11CTL

Mn（数平均分子量）が29000で、5%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、重量比が79/18/3のエチレン/ブチルアクリレート/無水物型の6重量%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが5）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%フェノール（グレートレイク（Great Lakes）社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とで構成される〕とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

【0045】

30

PA11Impact-TL

Mn（数平均分子量）が29000で、重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水物型の20重量%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが6）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%フェノール（グレートレイク（Great Lakes）社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）で構成される〕とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

PA12-Cu

40

Mn（数平均分子量）が35000で、6%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、6重量%の無水物官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1801（エクソン（Exxon）社）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド12をベースにした組成物を意味する。

PA11CuB

Mn（数平均分子量）が29000で、7重量%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、0.5重量%の安定剤（ブルゲマン（Bruggemann）社の無機型の製品ブルゴレン（Bruggolen）H3373）とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

50

PA11CuBH

Mn（数平均分子量）が29000で、7重量%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、0.5重量%の安定剤（ブルゲマン（Bruggemann）社の無機型の製品ブルゴレン（Bruggolen）H3337）とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

PA11BCu

Mn（数平均分子量）が29000で、5重量%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、6重量%の官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1801（エクソン（Exxon）社）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

10

PA1010Cu

Mn（数平均分子量）が33000で、10.5重量%の可塑剤BBSA（ベンジルブチルスルホンアミド）と、12重量%の無水物官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1801（エクソン（Exxon）社）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とを含むポリアミド10.10をベースにした組成物を意味する。

【0046】

PPAd

コポリアミド6. T/6型のポリフタルアミド（バスフ（BASF）社の製品ウルトラミド（Ultramid）TKR4351）と、25%の官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1801（エクソン（Exxon）社）と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）の安定剤とをベースにした組成物を意味する。

20

PA11-TL

Mn（数平均分子量）が29000で、5重量%の可塑剤バスフ（BBSA）の（ベンジルブチルスルホンアミド）と、重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水物型の6重量%の衝撃改質剤（190℃、2.16kg下でのMFIが6）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%のフェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローノックス（Lowinox）44B25）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

30

PA12-TL

Mn（数平均分子量）が35000で、6重量%の可塑剤バスフ（BBSA）社の（ベンジルブチルスルホンアミド）と、6重量%の無水物官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1801（エクソン（Exxon）社）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%のフェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローノックス（Lowinox）44B25）と、0.2%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕とを含むポリアミド12をベースにした組成物を意味する。この組成物の融点は175℃である。

40

【0047】

PA1210T-TL

cOPA11/10. T、すなわち、50mol%の10. Tを有するコポリアミド11を意味する。10. Tは直鎖C₁₀ジアミンに対応し、Tはテレフタル酸に対応する。このコポリマーはMnが20000である。このコポリマーは1.2重量%の有機安定剤〔0.8%フェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローノックス

50

(Lowinox) 44B25) と、0.2重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 168) と、0.2重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 312) とで構成される] で安定化される。

PA11CTL

Mn(数平均分子量)が29000で、5重量%の可塑剤バスフ(BBSA)社の(ベンジルブチルスルホンアミド)と、重量比が79/18/3のエチレン/ブチルアクリレート/無水物型の6重量%の衝撃改質剤(190℃、2.16kg下でのMFIが5)と、1.2%の有機安定剤〔0.8重量%フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローノックス(Lowinox) 44B25)と、0.2重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 168) と、0.2重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 312) とで構成される〕とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

10

PA11Impact-TL

Mn(数平均分子量)が29000で、重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水物型の20重量%の衝撃改質剤(190℃、2.16kg下でのMFIが6)と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(ローイノックス(Lowinox) 44B25)と、0.2重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)の製品であるIrgafos 168) と、0.2重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)の製品であるTinuv in 312) で構成される〕とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

20

【0048】

PA11CondTL

Mn(数平均分子量)が29000で、7重量%の可塑剤BBSA(ベンジルブチルスルホンアミド)と、15%の官能化EPR エクセロール(Exxelor) VA1801(エクソン(Exxon)社)と、18重量%のエンサコ(Ensaco) 250型のカーボンブラック(3M社)と、0.5%のフェノール型の安定剤(チバ(Ciba)の製品であるイルガノックス(Irganox) 1010) とを含むポリアミド11をベースにした組成物を意味する。

30

PA6OyE

Mnが18000(例えばバスフ(BASF)社の製品ウルトラミド(Ultramid) B3)のポリアミド6と密度が0.96で、メルトフローインデックスが0.3(190℃、2.16kg下)の25重量%のhdPE(高密度ポリエチレン)とから成るマトリクスと、10重量%の官能化EPR エクセロール(Exxelor) VA1803(エクソン(Exxon)社)と、8重量%の可塑剤BBSA(ベンジルブチルスルホンアミド)と、1.2重量%の有機安定剤〔(0.8%フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(Lowinox) 44B25)と、0.2重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるIrgafos 168) と、0.2重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 312) とで構成される〕とから成るアロイ(全体で100%)を意味する。

40

【0049】

PA6a

Mn(数平均分子量)が28000で、10重量%の可塑剤BBSA(ベンジルブチルスルホンアミド)と、12%の官能化EPRエクセロール(Exxelor) VA1803(エクソン(Exxon)社)と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8%のフェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(Lowinox) 44B25)と、0.2重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 168) と、0.2重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 312) とから成る〕とを含むポリアミド6

50

をベースにした組成物を意味する。

PA6pl

Mn（数平均分子量）が18000で、12重量%の可塑剤BBSAと、1.2%の有機安定剤〔0.8重量%のフェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕を含むポリアミド6をベースにした組成物を意味する。この組成物の融点は215℃である。

PPAb

コポリアミド6. T/6型のポリフタルアミド（バスフ（BASF）社の製品ウルトラミド（Ultramid）TKR4351）と、25重量%の官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1803（エクソン（Exxon）社）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8重量%フェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25で構成される）〕と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕とをベースにした組成物を意味する。

PPAa

copA6. T/6. I/6. 6のポリフタルアミド（ソルバー（Solvay）社の製品アモデル（Amodel）EXT1800）をベースにした組成物を意味する。

PA6Oy

Mnが18000（例えばバスフ（BASF）社の製品ウルトラミド（Ultramid）B3）のポリアミド6と密度が0.96で、メルトフローインデックスが0.3（190℃、2.16kg下）の30重量%のhdPE（高密度ポリエチレン）とから成るマトリクスと、1重量%の無水マレイン酸をグラフトして官能化した7重量%のhdPE（メルトフローインデックスが1（190℃、2.16kg下））と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8重量%フェノール（Great Lakes社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25で構成される）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕とから成るアロイ（全体で100%）を意味する。

【0050】

PPAOyTL

コポリアミド6. T/6型のポリフタルアミド（バスフ（BASF）社の製品ウルトラミド（Ultramid）TKR4351）と、密度が0.96で、メルトフローインデックスが0.3（190℃、2.16kg下）の20重量%のhdPE（高密度ポリエチレン）とから成るマトリクスと、15重量%の官能化EPR エクセロール（Exxelor）VA1803（エクソン（Exxon）社）と、1.2重量%の有機安定剤〔0.8重量%フェノール（Great Lakes社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25で構成される）と、0.2重量%の亜リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）と、0.2重量%の紫外線安定剤（チバ（Ciba）社の製品であるチヌバン（Tinuvin）312）とから成る〕とから成るアロイを意味する。

PVDFf

MFI（235℃、5kg下）が5で、無水マレイン酸で0.5重量%の比率に官能化されたPVDFをベースにした組成物を意味する。

ETFE

ダイキン社の製品である商品名EP7000で知られるETFE（エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー）をベースにした組成物を意味する。この組成物の融点は25

10

20

30

40

50

5℃である。

EVOH

エチレンービニルアルコールコポリマー、例えば日本合成化学工業株式会社の製品ソアノール (Soarnol) DC3203Fを意味する。

EVOH24

エチレンビニルアルコールコポリマー、例えばクラレ社の製品であるエバル (Eval) M100Bを意味する。24mol%のエチレンを含み、融点は195℃で、MFR (メルトフローインデックス) はISO1133に従って210℃で2.2g/10分である。

EVOH100

10

エバル (Eval) 社で商品名エバル (Eval) M100Bで製造される24重量%のエチレンモノマーを含むエチレンビニルアルコールコポリマーを意味する。この組成物の融点は194℃である。

【0051】

EVOHim

EVOHと官能化EPR衝撃改質剤エクセロール (Exxelor) VA1803 (エクソン (Exxon) 社) とをベースにした組成物を意味する。

EFEP-C

ダイキン社の製品である商品名RP5000ASで知られるEFEP (エチレンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー) をベースにした帯電防止組成物を意味する。この組成物の融点は195℃である。

20

amPASa

70重量%の単位6. Iと、25%の官能化EPR エクセロール (Exxelor) VA1803 (エクソン (Exxon) 社) と、0.5重量%のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにしたポリアッド (Polyadd) P201型 (チバ (Ciba) 社) の安定剤とを含むコポリアミドcOPA6. I/6. T型のポリフタルアミドベースの組成物を意味する。この非晶質組成物のガラス遷移温度は115℃である。

【0052】

【表 1】

バインダ:

バインダ 1	PA6.10 + 18% PA6 + 18% PA12 + 10% coPE/EA/MAH Lotader + stab1 1%
バインダ 2	PA6.12 + 18% PA6 + 18% PA12 + 10% coPE/EA/MAH Lotader + stab1 1%
バインダ 3	PA6.14 18% PA6 + 18% PA12 + 10% coPE/EA/MAH Lotader + stab1 1%
バインダ 4	PA6.10 + 18% PA6 + 18% PA12 + 10% coPE/EA/MAH Lotader + StabCu 0.7%
バインダ 5	PA6.12 + 18% PA6 + 18% PA12 + 10% EPR1 + StabCu 0.7%
バインダ 6	28% PA6.10 + 18% PA6 + 18% PA12 + 10% hdPEf + 25% hdPE + stab1 1%
バインダ 7	12% PA6.10 + 24% PA6 + 10% CoPE/EA/MAH (Lotader) + 45% PA11 + 8% 可塑剤 + 1% Stab 1
バインダ 8	12% PA6.10 + 24% PA6 + 10% CoPE/EA/MAH (Lotader) + 45% PA12 + 8% 可塑剤 + 1% Stab 1
バインダ 9	12% PA6.10 + 41% PA6f + 10% CoPE/EA/MAH (Lotader) + 24% PA12 + 12% 可塑剤 + 1% Stab 1
バインダ 10	12% PA6.12 + 41% PA6f + 10% CoPE/EA/MAH (Lotader) + 24% PA12 + 12% 可塑剤 + 1% Stab 1
バインダ 11	12% PA6.12 + 41.3% PA6f + 10% EPR1 + 24% PA12 + 12% 可塑剤 + 0.7% Stab Cu
バインダ 12	45% PA6.12 + 18% PPA + 10% EPR1 + 18% PA12 + 8% 可塑剤 + 1% Stab 1

【 0 0 5 3 】

[表 1] 中の製品は下記を表す。

PA 6 . 1 0

Mn (数平均分子量) が 3 0 0 0 0 で、COOH鎖末端に対して過剰のアミンNH₂鎖末端を有し、NH₂鎖末端の濃度が 4 5 μeq/g であるポリアミド 6 . 1 0 を意味する。その融解熱は 6 1 kJ/kg である。

PA 6 . 1 2

Mn (数平均分子量) が 2 9 0 0 0 で、COOH鎖末端に対して過剰のアミンNH₂鎖末端を有し、NH₂鎖末端の濃度が 4 7 μeq/g であるポリアミド 6 . 1 2 を意味する。その融解熱は 6 7 kJ/kg である。

PA 6 . 1 4

Mn (数平均分子量) が 3 0 0 0 0 で、COOH鎖末端に対して過剰のアミンNH₂鎖末端を有し、NH₂鎖末端の濃度が 4 5 μeq/g であるポリアミド 6 . 1 4 を意味する

10

20

30

40

50

。その融解熱は66 kJ/kgである。

PA6

Mn（数平均分子量）が28000であるポリアミド6を意味する。その融点は220℃で、融解熱は68 kJ/kgである。

PA12

Mn（数平均分子量）が35000であるポリアミド12を意味する。その融点は178℃で、融解熱は56 kJ/kgである。

PA11

Mn（数平均分子量）が29000であるポリアミド11を意味する。その融点は190℃で、融解熱は56 kJ/kgである。

10

PA6f

Mn（数平均分子量）が18000であるポリアミド6を意味する。この組成物の融点は220℃である。

PPA

71%/29%の重量比率のコポリアミド6T/6型のポリフタルアミド、Mnが13500（バスフ（BASF）社から商品名ウルトラミド（Ultramid）TKR4351で市販）を意味する。その融点は295℃で、その融解熱は34 kJ/kgである。

COPE/EA/MAH

衝撃改質剤として用いられる重量比が68.5/30/1.5のエチレン/エチルアクリレート/無水マレイン酸コポリマー（190℃、2.16 kg下でのMFIが6）を意味する。

20

EPR1

無水物官能基と（0.5~1重量%で）反応した基で官能化されたエラストマーの種類のエチレンとプロピレンとのコポリマー、MFIが9（230℃、10 kg下）、衝撃改質剤として用いられるエクソン（Exxon）社の製品であるエクセロール（Exxellor）VA1801型のものを意味する。

hdPE

密度が0.962で、融点が136℃で、MFI（190℃、2.16 kg下）が0.6である高密度ポリエチレンを意味する。

hdPEf

30

密度が0.960で、融点が134℃で、MFI（190℃、2.16 kg下）が2である、ポリアミドの鎖末端（またはその他の反応性官能基）の一つと反応可能な反応基で官能化された高密度ポリエチレンを意味する。

【0054】

Stabl

0.8%のフェノール（グレートレーク（Great Lakes）社の製品ローイノックス（Lowinox）44B25）と、0.2%の垂リン酸塩（チバ（Ciba）社の製品であるイルガホス（Irgafos）168）とから成る有機安定剤の混合物。

StabCu

ポリアッド（Polyadd）P201型（チバ（Ciba）社）のヨウ化銅とヨウ化カリウムとをベースにした無機安定剤の混合物を意味する。

40

可塑剤

ベンジルブチルスルホンアミド（バスフ（BBSA）社）を意味する。

バイндаcOPA

Mnが16000の40%のコポリアミド6/12（70/30重量比）と、Mnが16000の40%のコポリアミド6/12（70/30重量比）とをベースにした組成物を意味する。

バイндаPPg

三井（Mitsui）社の製品である商品名アドマー（Admer）QF551Aで知られる、無水マレイン酸をグラフトしたPP（ポリプロピレン）をベースにした組成物を意味す

50

る。

バインダ PA 6 1 0 + PA 6

PA 6 1 0 (Mnが3 0 0 0 0、別記に定義)と、3 6 %のPA 6 (Mnが2 8 0 0 0、別記に定義)と、1. 2 重量%の有機安定剤〔0. 8 %フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(Lowinox) 4 4 B 2 5)と、0. 2 重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 1 6 8)と、0. 2 重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 3 1 2)とから成る〕とをベースにした組成物を意味する。

バインダ PA 6 1 0 + PA 1 2

PA 6 1 0 (Mnが3 0 0 0 0、別記に定義)と、3 6 %のPA 1 2 (Mnが3 5 0 0 0、別記に定義)と、1. 2 重量%の有機安定剤〔0. 8 重量%フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(Lowinox) 4 4 B 2 5)と、0. 2 重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 1 6 8)と、0. 2 重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 3 1 2)とから成る〕とをベースにした組成物を意味する。

バインダ PA 6 + PA 1 2 + 衝撃改質剤

4 0 重量%のPA 6 (Mnが2 8 0 0 0、別記に定義)と、4 0 重量%のPA 1 2 (Mnが3 5 0 0 0、別記に定義)と、2 0 重量%の官能化EPR エクセロール(Exxelor) VA 1 8 0 1 (エクソン(Exxon)社)と、1. 2 重量%の有機安定剤〔0. 8 重量%フェノール(グレートレーク(Great Lakes)社の製品ローイノックス(Lowinox) 4 4 B 2 5)と、0. 2 重量%の亜リン酸塩(チバ(Ciba)社の製品であるイルガホス(Irgafos) 1 6 8)と、0. 2 重量%の紫外線安定剤(チバ(Ciba)社の製品であるチヌバン(Tinuvin) 3 1 2)とから成る〕とをベースにした組成物を意味する。

【0 0 5 5】

2. 本発明の多層構造物の実施例

特に説明の無い限り、実施例は外径8 mm、内径6 mm、すなわち厚さ1 mmのパイプの形をしている。この寸法は自動車分野で見られるパイプ寸法の特徴である。

これらのパイプは標準的なパイプ製造法に従って押出または共押出で製造する。

実施例の特徴を「テーブル1」に示す。「テーブル1」には多層管の説明が各層の化学的性質、各層の位置およびそれぞれの厚さと一緒に示されている。

外層は空気と接触し、内層は酸化化学種および／またはその分解で生じるラジカル生成物中に多く含まれる流体と接触する。この流体は特に自動車の流体、特にバイオ燃料、特にバイオディーゼル燃料である。

対照(対照実施例、比較例)を実施例の後の「テーブル2」に示す。

「テーブル3」は「テーブル1」に定義の各パイプに対して実施した実験の結果である。実施した実験は下記に示す。本発明の技術的課題を解決することができる多層管の下記の2つの所望特性の組合せを試験した：

(1) 耐酸化老化性

(2) 耐過酸化物性

次に、その他の有利な特性、例えば構造物の層間接着力を評価する剥離力の測定を示した。この特性によって多層構造物は自動車用流体、特にバイオ燃料、特にバイオディーゼル燃料を輸送(または貯蔵)する機能をよく良く満たすことができる。

対照の各パイプに対して実施した実験の結果は「テーブル4」に示してある。

対照の構造物は本発明の構造物より悪い結果である。例えば、「テーブル2」の対照3の単層構造物：PA 1 1 - TLを「テーブル1」の二層構造物6 0：PA 1 1 Cu / PA 1 1 - TLと比較すると、酸化老化の点で対照構造物の方が悪い結果である。

「テーブル5」は「テーブル1」に定義の構造物5 (5層構造物)、1 3 (4層構造物)、2 5 (3層構造物)および5 8 (2層構造物)の押出パラメータを詳細に示したものである。

10

20

30

40

50

【0056】

[テーブル3] で用いた用語の意味は以下の通り：

酸化老化

これは熱風中での酸化老化に対する多層管の耐性である。多層管を150℃の空气中で老化した後、DIN 73378規格に従って衝撃を与える。この衝撃は-40℃で行う。試験パイプの50%が破損した時間に対応する半減期（時間）を示す。この半減期値の定性的説明は以下の通り。

定性的価値の等級：

VG+＝非常に、非常に良い、1750以上に対応

VG＝非常によい、700～1750に対応

G＝良い、400～700に対応（限界値は含めず）

Av.＝並、200～400に対応（限界値は含めず）

P＝悪い／不十分、100～200に対応（限界値は含めず）

VP＝非常に悪い、100以下に対応。

10

耐過酸化物性

これは過酸化した流体に対する多層管の耐性である。この流体は多層管の内層と接触する。下記試験を行って古くなった燃料を模擬した実験を行った。PON数が約200（PON＝過酸化物数）の過酸化したバイオ燃料と多層管の内側が接触するように配置する。このバイオ燃料は重量組成が85%／15%である燃料Bとメタノールとの混合物から成る。このバイオ燃料1リットル当たり、19.2mlの80%のCHPO（クメンヒドロペルオキシド）を含む溶液と、0.73gのステアリン酸銅と、3mlの酢酸とを添加する。これによってバイオ燃料のPONが約200になる。

20

このバイオ燃料に80℃でパイプを一定時間曝す。パイプからサンプルを定期的に取り出し、-40℃でのDIN衝撃試験を実施してその分解状態を評価し、半減期を記録した。この半減期は破損率が50%に達した時間に対応する。半減期が長いほど、パイプの耐性がよい。パイプの耐性の評価は以下の通り：

半減期が1000時間以上の場合、優れている（VG）。

400～1000時間では、十分（G）である。

200～400時間では、並（Av.）であり、不安定ではないバイオ燃料と一緒に場合は不合格である。

30

100～200では、悪いおよび不合格（P）である。

100時間以下では、非常に悪い（VP）。

【0057】

接着力

これは、23℃、50%の相対湿度で15日間コンディショニングしたパイプの剥離力（N/cm）を測定して求めた。示した値は層間剥離の最大の危険性がある最も弱い界面すなわち多層の中の最も接着性の低い界面の値である。界面での剥離は部品の一つを50mm/分の速度で90°の角度に引張って行う。接着力の値はN/cmで記載した。接着力値は30N/cm以上であるのが十分に満足 of いく値である。

本発明の多層構造物は上記の所望特性の他に、下記特性を有するのが有利である。

40

バイオ燃料CE10バリヤ

バリヤ効果は透過度測定によって定性的かつ定量的に説明される。透過性または透過度が低いほど、バリヤ性能は良い。これは40℃のCE10燃料中での動的透過度の測定（g・mm/m²/24時間）である。燃料CE10は10%のエタノールと90%の標準ステアリン酸石油「流体C」（同量のイソオクタンとトルエンとの混合物）とを含む。この燃料はパイプの内側を循環し、空気は外面に向かう。

ディーゼルバリヤ

ディーゼルおよびバイオディーゼル燃料の透過性が低いので、バリヤ効果を得るのは容易である。バリヤ効果が十分かどうかの定性的指標を示す。

【0058】

50

ZnCl₂

これは耐塩化亜鉛性である。予め40mmの曲率半径で曲げたパイプを50%ZnCl₂溶液中に浸漬する。亀裂または最初の破損が生じた時間を記録する。

評価基準は以下の通り：

VG＝非常に良い、時間＝1500時間に対応、

G＝良い、時間＝800時間に対応、

Av.＝並、時間＝400時間に対応、

P＝悪い、時間＝100時間に対応、

VP＝非常に悪い、時間＝1時間に対応。

可撓性

多層管の可撓性を定性的かつ定量的に説明する。良好な可撓性は自動車への取付け作業に有利である。

「良好な可撓性」とはISO178規格に従って測定される1000MPa以下の曲げ弾性率を意味する。

VG＝300－500MPa、

G＋＝500－700MPa、

G＝700－900MPa、

Av.＝900－1200MPa、

P＝1500－2000MPa、

VP＝2000MPa。

【0059】帯電防止性

この欄は多層管の内面での帯電防止特性を示している。帯電防止特性は特定の国の仕様で要求されることがある。一般に、この特性は10⁶Ω以下の表面抵抗率値に対応する。従って、この特性は特定の国では追加の利点にすることができる。

加工温度

このコラムは多層管が熔融したり、過度に変形せずに耐えることができる最高温度を示している。高い作業温度はエンジン環境が特に高温である場合に追加の利点となる。

【0060】3. 多層構造物の製造実施例（パイプの場合）

多層管は共押出によって製造する。スパイラルマンドレル多層押出ヘッドに連結された5台の押出機を備えたMcNeill工業用多層押出ラインを使用する。

用いるスクリューはポリアミドに合ったピッチ断面形状を有する単一の押出スクリューである。押出ラインは5台の押出機および多層押出ヘッドの他に下記（1）～（5）を含む：

（1）共押出ヘッドの終端に位置するダイーパンチ組立体（ダイの内径およびパンチの外径は製造される構造物および構成材料とパイプの寸法およびライン速度に応じて選択される）、

（2）減圧レベルが調節可能な真空ボックス（一般にこのボックスの中を20℃に維持された水が循環し、パイプをその最終寸法に一致させるためのゲージはこの水中に浸漬される。ゲージの直径は一般に8.5～10mmで、製造するパイプの寸法に外径が8mm、厚さが1mmに合せる）、

（3）ヘッドから引き抜き台まで経路に沿ってパイプを冷却するための約20℃に維持された水の一連の冷却タンク、

（4）直径測定器、

（5）引き抜き台。

5台の押出機を有する構造は2層～5層のパイプを製造するのに用いられる。5層未満の構造物の場合には複数の押出機に同じ材料を供給する。

6層構造物の場合は、追加の押出機を連結し、押出ヘッドにスパイラルマンドレルを追加して流体と接触する内層を作る。

パイプが最高の特性および良好な押出品質を確実に有するようにするために、押出材料の押出前の残留含水率が0.08%以下であることを試験前に確認する。そうでない場合には試験前に材料を乾燥する追加の段階を実施する。一般に真空乾燥機中で80℃で一晩乾燥する。

外径が8mm、内径が6mm、すなわち厚さが1mmのパイプを製造するための、テーブル1の実施例58(2層)、25(3層)、13(4層)および5(5層)で用いる押出パラメータはテーブル5に詳細に記載されている。

これら4つの特定の実施例では、他の全ての実施例と同様に、押出パラメータの安定化後に、本明細書に記載の特徴を満足するパイプが得られた。パイプの公称寸法の経時的な変化は無かった。直径はラインの終端に取り付けたレーザー直径測定器で求めた。

10

一般に、ライン速度は20m/分である。ライン速度は一般に5~100m/分である。

押出スクリー速度は層の厚さおよびスクリーの直径に依存することは当業者には理解できよう。

一般に、押出機および工具(ヘッドおよびジョイント)の温度は、対象となる組成物が凝固して機械を詰まらせないようにその融点より十分高くなり、熔融状態を維持するように設定しなければならない。

組成物PA11、PA12、PA6、PA610、PA612、PA614、EVOHおよびPVDFでは、生成物が特に粘性である場合、温度を約240℃または最大で260℃になるようにしなければならない。そのためには機械の加熱帯域の少なくとも一部、特にスクリーの下流部分および工具(押出ヘッドおよびジョイント)下流の公称混合温度を約240℃に設定する。

20

PA1210TまたはETFEをベースにした組成物ではこのプロセスを約270℃で行わなければならない。PPAまたはPPAaをベースにした組成物ではこのプロセスを約310℃で行わなければならない。PPAbをベースにした組成物ではこのプロセスを約320℃で行わなければならない。

【0061】

4. 比較試験

従来法で2つのパイプ(単層)と、本発明の多層構造物を有するパイプに対して下記実験を行った。

30

実験1: 上記定義の熱風中での酸化老化試験

実験2: 上記定義の耐過酸化物性試験(耐過酸化物性の結果は上記と同じ80℃のバイオ燃料に浸漬したパイプで同様に得ることができることは理解できよう)

実験3: 実験1と実験2との組合せで、パイプ外側が熱風で、パイプ内側が過酸化した流体と接触する混合試験(過酸化した流体を80℃の温度で循環させ、外面には150℃(燃料供給ラインの場合)の熱風を当てる)

【表 2】

	実験 1: 両面の 耐熱風性	実験 2: 内面の 耐過酸化物性	実験 3: 熱風(外面)/ 過酸化物 (内面)に対する 混合耐性
Cu無機安定剤を有する 単層PA管 対照 2: PA11Cu	非常に良い (2000 時間)	悪い (< 200 時間 ...)	悪い (< 200 時間 ...)
有機安定剤(TL)を有する 単層PA管 対照 3: PA11-TL	良い (400 時間)	非常に良い (> 1000時間)	並 (320 時間)
本発明の多層管 実施例 60: PA11Cu(外面)/ PA11 TL(内面)	良い～非常に良い (1550 時間)	非常に良い (> 1000 時間)	良い～ 非常に良い (850 時間)

10

20

【0062】

3層以上のパイプで同様の試験（実施例 5 の対照 16 および対照 17 の試験）を行った。

【表 3】

	実験 1	実験 2	実験 3
対照 16	AB, 350	VG, >1000	並 (275h)
対照 17	VG, 900	M, < 200	悪い (< 200h)
5	VG, 700	VG, >1000	良い (600h)

30

【0063】

下記テーブルの結果から、内層と外層の組成物の間に実質的な相乗効果があることが明確に分かる。酸化老化および耐過酸化物性の両方の観点で実験 3 で得られた結果は少なくとも一つの間層（この場合は EVOH 層と 2 つのバインダ層）の有無とは無関係に顕著に優れている。

【表 4】

テーブル 1

実施例 番号	外層	中間層		内層	厚さ μm
1	PA11Cu	バイнда 1	PVDF	PA11-TL	400/50/100/50/400
2	PA11Cu	バイнда 1	ETFE	PA11-TL	400/50/100/50/400
	外層	中間層		内層	
3	PA11Cu	バイнда 1		EFEP-C	850/50/100
	外層	中間層		内層	
4	PA11Cu			EFEP-C	900/100
	外層	中間層		内層	
5	PA11Cu	バイнда 1	EVOH	PA11-TL	400/50/100/50/400
6	PA11Cu	バイнда 1	EVOH24	PA11-TL	400/50/100/50/400
7	PA12-Cu	バイнда 1	EVOH	PA11-TL	400/50/100/50/400
8	PA11Impact	バイнда 1	EVOH	PA11-TL	400/50/100/50/400
9	PA11Impact	バイнда 1	EVOH	PA11Impact-TL	400/50/100/50/400
10	PA11Cu	バイнда 1	EVOHim	PA11-TL	400/50/100/50/400
11	PA11-Cu	バイнда 1	EVOHim	PA11CondTL	400/50/100/50/400
	外層	中間層		内層	
12	PA11-Cu	バイнда 1	EVOH	PA11Impact	400/50/100/50/325/75
13	PA11Cu	バイнда 1	EVOH	バイнда 1	225/50/100/350/50/225
	外層	中間層		内層	
14	PA11Cu	バイнда 1	EVOH	PA6OvE	425/50/100/425
15	PA11Cu	バイнда 1	EVOH24	PA6OvE	425/50/100/425
16	PA11Cu	バイнда 1	EVOHim	PA6OvE	425/50/100/425
17	PA11Cu	バイнда 1	EVOH	PPAb	425/50/100/425
	外層	中間層		内層	
18	バイнда 4		EVOH	バイнда 1	450/100/450
19	バイнда 5		EVOH	バイнда 2	450/100/450
	外層	中間層		内層	
20	PA11Cu	バイнда 1	PPAa	PA6OvE	425/50/100/425
21	PA11Cu	バイнда 1	amPASAA	PA6OvE	425/50/100/425

10

20

30

40

【表 5】

実施例 番号	外層	中間層	内層	厚さ μm
	外層	中間層	内層	
22	PA11Cu	バイнда 1	PA6a	475/50/475
23	PA11Cu	バイнда 1	PPAa	475/50/475
24	PA11Cu	バイнда 1	PPAb	475/50/475
25	PA1210T-Cu	バイнда 1	PPAb	475/50/475
	外層	中間層	内層	
26	Blinder 5	PPAa	バイнда 1	450/100/450
	外層	中間層	内層	
27	PA11Cu	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
28	PA11CuB	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
29	PA11CuBH	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
30	PA11BCu	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
31	PA11CCu	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
32	PA1210T-Cu	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
33	PA1010Cu	バイнда 2	PA6Oy	475/50/475
34	PA1012Cu	バイнда 2	PA6Oy	475/50/475
35	PA11Cu	バイнда coPA	PA6Oy	475/50/475
36	PA11Cu	バイнда PPg	PA6Oy	475/50/475
37	PA11Cu	バイнда PA610 + PA6	PA6Oy	475/50/475
38	PA11Cu	バイнда PA610 + PA12	PA6Oy	475/50/475
39	PA11Cu	バイнда PA6 + PA12 + 衝撃改質剤	PA6Oy	475/50/475
40	PA11Cu	バイнда 1	PA6OyE	475/50/475
	外層	中間層	内層	
41	PA11Cu	バイнда 1	PA6a	475/50/325/150
	外層	中間層	内層	
42	PA11Impact	バイнда 1	PA6Oy	475/50/475
43	PA11Impact	バイнда 1	PA6OyE	475/50/475
	外層	中間層	内層	
44	PA11Cu	バイнда 1	PA6Oy	475/50/325/150
	外層	中間層	内層	
45	PA11Impact	バイнда 1	PA11-TL	225/50/450/50/225

10

20

30

40

【表 6】

実施例 番号	外層	中間層			内層	厚さ μm
46	PA11Cu	バインダ1	PA6Oy	バインダ1	PA11-TL	225/50/450/50/225
47	PA11Cu	バインダ1	PPAb	バインダ1	PA11-TL	390/50/120/50/390
48	PA11Cu	バインダ1	amPASAa	バインダ1	PA11-TL	390/50/120/50/390
	外層	中間層			内層	
49	PA11Cu		バインダ1		PPAOyTL	475/50/475
	外層	中間層			内層	
50	バインダ4		PA6Oy		バインダ1	250/500/250
51	バインダ5		PA6Oy		バインダ2	250/500/250
52	バインダ4		PA6Oy		バインダ3	250/500/250
	外層	中間層			内層	
53	バインダ4				PPAa	500/500
54	PA1210T-Cu				PPAa	500/500
	外層	中間層			内層	
55	PA11Cu			バインダ6	PA11-TL	500/500
	外層	中間層			内層	
56	PA11Cu		バインダ1		PA11-TL	475/50/475
57	PA11Cu		バインダ6		PA11-TL	475/50/475
	外層	中間層			内層	
58	バインダ4			バインダ1	PA11-TL	500/500
59	バインダ5			バインダ6	PA11-TL	500/500
	外層	中間層			内層	
60	PA11Cu			PA11-TL	PA11-TL	500/500
61	PA11Impact			PA11-TL	PA11-TL	500/500
62	PA11Cu			PA1210T-TL	PA1210T-TL	500/500
63	PA1210T-Cu			PA1210T-TL	PA1210T-TL	500/500
64	PA11CCu			PA11-TL	PA11-TL	500/500
65	PA11CCu			PA11CTL	PA11CTL	500/500
66	PA11Impact			PA11CTL	PA11CTL	500/500
67	PA11Impact			PA11ImpactTL	PA11ImpactTL	500/500
68	PA11Cu			PA11CondTL	PA11CondTL	950/50
	外層	中間層			内層	

10

20

30

40

【表 7】

実施例 番号	外層	中間層	内層	厚さ μm
69	PA11Cu	PA11Impact	PA11CondTL	900/50/50
		外層	内層	
70		PPAd	PPAb	
71	PA12-Cu	バイнда 9	PA12-TL	250/500/250
72	PA12-Cu	バイнда 10	PA12-TL	250/500/250
73	PA12-Cu	バイнда 11	PA12-TL	250/500/250
74	PA12-Cu	バイнда 12	PA12-TL	250/500/250
75	PA12-Cu	バイнда 1 EVOH	PPAb	400/50/100/350/100
76	PA12-Cu	バイнда 9 EVOH 100	PPAb	250/200/100/350/100
77	PA12-Cu	バイнда 11 EVOH	バイнда 9	200/200/100/100/400
78	PA12-Cu	バイнда 1	PPAb	250/50/450/250
79	PA12-Cu	バイнда 1	PA6pIE	350/50/200/400

10

20

30

40

50

【表 8】

テーブル 2

対照実施例

1	PA12-Cu				厚さ	μm: 1000
2	PA11Cu				1000	
3	PA11-TL				1000	
4	PA11 CondTL				1000	
5	PA11Impact				1000	
6	PA11CCu				1000	
7	50:50 混合物 PA11CCu+PA11CTL				1000	
8	バインダ 1				1000	
9	バインダ 2				1000	
10	バインダ 4				1000	
11	バインダ 5				1000	
12	PA6Oy				1000	
13	PA6a				1000	
14	PPAb				1000	
15	PPAa				1000	
	外層		中間層	内層		
16	PA11-TL	バインダ 1	EVOH	PA11-TL	400/50/100/50/400	
17	PA11Cu	バインダ 1	EVOH	PA11Cu	400/50/100/50/400	
	外層		中間層	内層		
18	PA11-TL		バインダ 1	PA6a	475/50/475	
19	PA11-TL		バインダ 1	PPAa	475/50/475	
20	PPAd				1000	

10

20

30

40

【表 9】

テーブル 3

実施例 番号	酸化老化	耐過酸化物性	接着力	CE10 バイオ燃料 バリア	ディーゼル バリア	耐 ZnCl ₂ 性	可燃性	帯電防止性	作業温度
1	VG, 1100	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
2	VG, 950	VG, > 1000	>30	非常に良い, <50	十分	VG	G		
3	VG, 975	VG, > 1000	>30	非常に良い, <50	十分	VG	G	あり	
4	VG, 950	VG, > 1000	>30	非常に良い, <50	十分	VG	G	あり	
5	VG, 700	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
6	G, 600	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
7	G, 450	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
8	VG, 850	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
9	VG, 975	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G		
10	VG 850	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G+		
11	G 475	G, > 400	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G	あり	
12	G 475	G, > 400	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G	あり	
13	VG, 750	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	G+		
14	G, 650	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分				
15	G, 575	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分				
16	VG, 725	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	P	G+		
17	VG, 775	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	Av.		
18	G, 400	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.			
19	Av., 350	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.			
20	VG, 1050	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	P	Av.		
21	VG, 850	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	Av.		

10

20

30

40

【表 10】

実施例 番号	酸化老化	耐過酸化物性	接着力	CE10 バイオ燃料 バリア	ディーゼル バリア	耐ZnCl2性	可撓性	帯電防止性	作業温度
22	Av., 375	Av., > 200	>30	悪い, > 100	十分	VP	G+		
23	VG, 800	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	Av.		
24	VG, 875	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	Av.		
25	VG, 725	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	Av.		> 200°C
26	Av., 325	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.			
27	VG, 1100	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
28	VG, 900	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
29	VG, 850	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
30	VG, 950	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
31	VG, 1100	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
32	G, 675	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		> 200°C
33	VG, 750	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
34	VG, 825	G, >400	>30	良い, <100		P	G		
35	VG, 1000	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
36	G, 675	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
37	VG, 850	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
38	VG, 950	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
39	VG, 1000	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
40	VG, 1300	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G+		
41	G, 550	Av., > 200	>30	良い, <100	十分	P	G		
42	VG, 1200	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G		
43	VG, 1450	G, >400	>30	良い, <100	十分	P	G+		
44	VG, 1000	G, >400	>30	良い, <100	十分	Av.	G		
45	VG, 1750	VG, > 1000	>30	良い, <100	十分	VG	Av.		

10

20

30

40

【表 1 1】

実施例 番号	酸化老化	耐過酸化物性	接着力	CE10 バイオ燃料 バリア	ディーゼル バリア	耐ZnCl ₂ 性	可撓性	帯電防止性	作業温度
46	VG, 1350	VG, > 1000	>30	良い, <100	十分	VG	Av.		
47	VG, 1425	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	Av.		
48	VG, 1225	VG, > 1000	>30	非常に良い, <30	十分	VG	Av.		
49	VG, 1325	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	Av.		
50	Av., 325	G, >400	>30	良い <100	十分	Av.	Av.		
51	Av., 200	G, >400	>30	良い <100	十分	Av.	Av.		
52	G, 475	G, >400	>30	良い <100	十分	Av.	Av.		
53	Av., 375	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	P		> 200°C
54	VG, 700	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	P		> 220°C
55	G, 550	G, >400	>30	良い, <100	十分	Av.	G+		
56	VG, 1300	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
57	VG, 1475	VG, > 1000	>30	良い, <100	十分	VG	G+		
58	G, 450	G, >400	>30	悪い, > 100	十分	Av.	G		
59	G, 475	G, >400	>30	良い, <100	十分	Av.	G		
60	VG, 1550	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
61	VG+, 2350	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
62	VG, 1150	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
63	VG, 775	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		> 220°C
64	VG, 1200	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
65	VG, 1750	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
66	VG+, 2800	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
67	VG+, 3100	VG, > 1000	>30	悪い, > 100	十分	VG	G+		
68	G, 625	G, >400	>30	悪い, > 100	十分	VG	G	あり	

10

20

30

40

【表 1 2】

実施例 番号	酸化老化	耐過酸化物性	接着力	CE10 バイオ燃料 バリア	ディーゼル バリア	耐ZnCl ₂ 性	可撓性	帯電防止性	作業温度
69	VG, 925	G, >400	>30	悪い, >100	十分	VG	G	あり	
70	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	十分	VG	P		
71	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	十分	VG	P		
72	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	十分	VG	P		
73	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	十分	VG	P		
74	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	十分	VG	P		
75	G+, >400	G, >400	>30	非常に良い, <3	十分	Av.	P		
76	G+, >400	G, >400	>30	非常に良い, <3	十分	Av.	P		
77	G+, >400	G, >400	>30	非常に良い, <3	十分	P	P		
78	G+, >400	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分	Av.	P		
79	G+, >400	Av., >200	>30	非常に良い, <30	十分	VP	P		

10

20

30

40

【表 1 3】

テーパー 4

対照

対照 実施例	酸化老化	耐過酸化物性	接着力	CE10 バイオ燃料 バリア	ディーゼル バリア	耐 ZnCl ₂ 性	可撓性	帯電防止性
1	VG, 1600	VP, <100		悪い, > 100	十分			
2	VG+, 2000	P, <200		悪い, > 100	十分			
3	G, 400	VG, > 1000		悪い, > 100	十分			
4	P, 175	G, >400						
5	VG+, 3100	P, <200		悪い, > 100	十分			
6	VG+, 2100	VP, <100		悪い, > 100	十分			
7	VG, 1400	VP, <100		悪い, > 100	十分			
8	P, 110	G, >400		悪い, > 100	十分			
9	P, 125	G, >400						
10	G, 550	VP, <100		悪い, > 100	十分			
11		VP, <100						
12	P, 150	G, >400		良い, <100	十分			
13	VP, <75	P, <200						
14	P, 175	G, >400		非常に良い, <30	十分			
15	P, <200	G, >400						
16	Av., 350	VG, > 1000		非常に良い, <30	十分			
17	VG, 900	P, <200		非常に良い, <30	十分			
18	P, 120	Av., > 200	>30	悪い, > 100	十分			
19	P, 150	G, >400	>30	非常に良い, <30	十分			
20		VP, <100		非常に良い, <30	十分			

10

20

30

40

【表 1 4】

テーブル 5

実施例	5	13	25	58
	5 層	4 層	3 層	2 層
押出機 1, 内部	PA11-TL	PA60YE	PA60Y	PA11-TL
Z1, °C	180	200	200	190
Z2, °C	200	220	220	240
Z3, °C	220	240	240	245
Z4, °C	230	240	240	250
Z5, °C	240	240	240	250
Z6, °C	240	240	240	250
Z7, °C	240	240	240	250
スクリュー回転, rpm	28.3	35	28.3	26.2
トルク, %	38	24	28	30
圧力, bar	289	142	184	351
押出機 2	バインダ 1	EVOH	PA60Y	PA11-TL
Z1, °C	170	200	200	190
Z2, °C	190	220	220	240
Z3, °C	210	240	240	240
Z4, °C	240	240	240	240
Z5, °C	240	240	240	240
スクリュー回転, rpm	17	32.5	30.3	56.7
トルク, %	33	28	18	52
圧力, bar	73	83	81	128
押出機 3	EVOH	PA11Cu	PA11Cu	PA11Cu
Z1, °C	170	190	200	190
Z2, °C	190	210	220	240
Z3, °C	210	230	240	240
Z4, °C	230	240	250	240
Z5, °C	240	240	250	240
Z6, °C	240	240	250	240
Z7, °C	240	240	250	240
スクリュー回転, rpm	9.6	28.6	32.3	27.4
トルク, %	40	40	32	28
圧力, bar	97	281	100	130
押出機 4	バインダ 1	バインダ 1	バインダ 1	PA11-TL
Z1, °C	190	190	200	190
Z2, °C	220	210	220	240
Z3, °C	230	230	240	240
Z4, °C	240	250	250	240
Z5, °C	240	250	270	240
スクリュー回転, rpm	27	12.4	12.1	35.4
トルク, %	7	28	15	34
圧力, bar	22	85	84	212
押出機 5, 外部	PA11Cu	PA11Cu	PA11Cu	PA11Cu
Z1, °C	170	190	200	190
Z2, °C	200	210	220	240
Z3, °C	220	220	240	240
Z4, °C	240	230	250	240
Z5, °C	240	240	250	240
Z6, °C	240	240	250	240
Z7, °C	240	240	250	240
スクリュー回転, rpm	37.3	38.3	32.8	32.1
トルク, %	30	38	28	23
圧力, bar	74	287	98	108
共押出ヘッド				
温度, °C	240	260	260	250
工具				
Z1, °C	240	260	260	250
Z2, °C	240	260	260	250
Z3, °C	230	260	260	250
キャリブレーション				
基準径, mm	9	8.85	9.5	9
ブリード量	36	36	44	
ゲージダイ距離	60	35	30	70
減圧, mbar	100	80	50	120
ライン				
ライン速度, m/分	20	20	20	20

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 チボー モンタナリ

フランス国 27300 ミネヴァル リュ デュ プレーアルディ レジダンス レ オート
ドゥ ミネヴァル メゾン 3

(72)発明者 ファブリス モンテジン

フランス国 27230 サン トーバン ドゥ セロン ル サヴレー (番地なし)

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特表2007-502726 (JP, A)

特開2004-262244 (JP, A)

特許第2703932 (JP, B2)

特表2007-524531 (JP, A)

特許第2783533 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00