

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3860395号
(P3860395)

(45) 発行日 平成18年12月20日(2006.12.20)

(24) 登録日 平成18年9月29日(2006.9.29)

(51) Int. Cl.	F I	
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	D
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	
C O 9 J 179/02 (2006.01)	C O 9 J 179/02	
C O 9 J 177/00 (2006.01)	C O 9 J 177/00	

請求項の数 21 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-191016 (P2000-191016)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成12年6月26日(2000.6.26)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2001-71436 (P2001-71436A)		D e g u s s a A G
(43) 公開日	平成13年3月21日(2001.3.21)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
審査請求日	平成13年4月3日(2001.4.3)		ニクゼンプラッツ 1
(31) 優先権主張番号	19929883.1		B e n n i g s e n p l a t z 1, D
(32) 優先日	平成11年6月29日(1999.6.29)		- 4 0 4 7 4 D u e s s e l d o r f,
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		G e r m a n y
(31) 優先権主張番号	10005641.5	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成12年2月9日(2000.2.9)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性多層複合体および成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の層：

- 1) 熱可塑性成形材料からなる層 I および
- 2) 他の熱可塑性成形材料からなる層 I I、その際層 I がポリアミド成形材料からなり、層 I I がポリエステル成形材料からなり；
- 3) これらの層の間で付着補助剤少なくとも5質量%が、次のモノマー：
 - a) 少なくとも4個の窒素原子および少なくとも146の数平均分子量 M_n を有するポリアミン、グラフトコポリマーに対して0.5~25質量%ならびに
 - b) ラクタム、-アミノカルボン酸および/または等モル量のジアミンとジカルボン酸との組合せ物から選択されたポリアミド形成性モノマー、グラフトコポリマーに対して7.5~99.5質量%を使用しながら製造されたグラフトコポリマーからなる付着補助剤からの層を含有する熱可塑性多層複合体。

【請求項2】

ポリアミンが少なくとも8個の窒素原子を含有する、請求項1記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項3】

ポリアミンが少なくとも11個の窒素原子を含有する、請求項1または2記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項4】

ポリアミンが少なくとも500の数平均分子量 M_n を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項5】

ポリアミンが少なくとも800の数平均分子量 M_n を有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項6】

グラフトコポリマーのアミノ基濃度が100~2500ミリモル/kgの範囲内にある、請求項1から5までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項7】

グラフトコポリマーが次の付加的なモノマーc) :
c) ポリアミド形成性モノマーb) に対してそれぞれジカルボン酸0.015~3モル% およびトリカルボン酸0.01~1.2モル%の群から選択されたオリゴカルボン酸を使用しながら製造されたものである、請求項1から6までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

10

【請求項8】

付着補助剤がグラフトコポリマー以外にポリアミドおよび/またはポリエステルを含有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項9】

複数のポリアミド層および/またはポリエステル層を含有する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

20

【請求項10】

層の中の1つが導電性に調節されている、請求項1から9までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項11】

さらに導電性層が接続されている、請求項1から10までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項12】

管である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項13】

全体的にかまたは部分的な範囲内で波形を有している、請求項12記載の熱可塑性多層複合体。

30

【請求項14】

最も外側の層になお1つのゴム層が接続されている、請求項12または13記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項15】

燃料用導管、ブレーキオイル用導管、冷却液用導管、油圧管、ガソリンスタンドでの導管、空調設備用導管または蒸気導管である、請求項12から14までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項16】

中空体である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

40

【請求項17】

容器または注入管である、請求項1から11までのいずれか1項または請求項16に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項18】

フィルムまたは多層板である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項19】

多成分系射出成形、同時押出または同時押出吹込成形により製造されたものである、請求項1から18までのいずれか1項に記載の熱可塑性多層複合体。

【請求項20】

50

次の層：

- 1) ポリアミド成形材料からなる層 I ；
- 2) ポリエステル成形材料からなる層 II ；
- 3) その間の次の組成の付着助剤からなる層を含有し：

I . 次のモノマー：

a) 少なくとも 4 個の窒素原子および少なくとも 1 4 6 の数平均分子量 M_n を有するポリ
アミンを、グラフトコポリマーに対して 0 . 5 ~ 2 5 質量%ならびに

b) ラクタム、 - アミノカルボン酸および / または等モル量のジアミンとジカルボン酸
との組合せ物から選択されたポリアミド形成性モノマー

を使用しながら製造されたグラフトコポリマー 5 ~ 6 0 重量部；

II . ポリアミド 1 0 ~ 8 5 重量部；

III . ポリエステル 1 0 ~ 8 5 重量部；

この場合 I .、 II . および III . の重量部の総和は 1 0 0 であり、

IV . 耐衝撃性を付与するゴムおよび / または常用の助剤もしくは添加剤から選択された
添加剤最大で 4 0 重量部

を有する、請求項 1 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載の熱可塑性多層構造体。

10

【請求項 2 1】

次の成分：

I . 次のモノマー：

a) 少なくとも 4 個の窒素原子および少なくとも 1 4 6 の数平均分子量 M_n を有するポリ
アミンを、グラフトコポリマーに対して 0 . 5 ~ 2 5 質量%ならびに

b) ラクタム、 - アミノカルボン酸および / または等モル量のジアミンとジカルボン酸
との組合せ物から選択されたポリアミド形成性モノマー

を使用しながら製造されたグラフトコポリマー 5 ~ 6 0 重量部；

II . ポリアミド 1 0 ~ 8 5 重量部；

III . ポリエステル 1 0 ~ 8 5 重量部；

この場合 I .、 II . および III . の重量部の総和は 1 0 0 であり、

IV . 耐衝撃性を付与するゴムおよび / または常用の助剤もしくは添加剤から選択された
添加剤最大で 4 0 重量部

を含有する成形材料。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明の対象は、多層複合体の付着助剤ならびにこの付着助剤を含有する多層複合体であ
る。

【0002】

【従来の技術】

個々のポリマー、例えばポリアミドまたはポリエステルは、単独では多数の使用に不適當
である。即ち、ポリアミドは、例えば耐候性ではない。それというのも、このポリアミド
は、照射下で老化し、ならびに空気湿分を吸収するからである。この結果、変色、機械的
性質の劣化ならびに歪み傾向をまねく。

40

【0003】

ポリアミドが良好な機械的性質、殊に良好な靱性を有するとしても、このポリアミドは、
劣悪な遮断効果をもっている。殊に、極性物質は、簡単にポリアミドを通して移動しうる
。これは、例えばアルコール含有燃料が供給される燃料用導管の場合には、極めて不利で
ある。

【0004】

ポリエステルは、一般に良好に耐候性であり、極性媒体に対しても非極性媒体に対しても
顕著な遮断効果をもっている。しかし、このポリエステルは、一般に耐衝撃性であり；殊
にノッチ付衝撃強さは、ポリエステルの場合には、しばしば不十分である。従って、従っ

50

て、ポリエステルは、別の性質、例えば顕著な遮断効果、高い温度安定性および良好な剛性が実際に望まれる数多くの場合には、単独では使用されない。

【0005】

また、別のポリマーは、一般に釣り合いのとれていない特性像 (Eigenschaftsbild) を示し、したがって数多くの使用には不適當である。

【0006】

従って、種々のポリマー間、例えばポリアミドとポリエステルとの間に固体の複合体を製造することに成功するのであれば、望ましいことであろう。それによって、例えばポリアミドからなる成形体をポリエステルでの被覆によって光および湿分から保護することが可能になるであろう。同様に、ポリエステルからなる成形体は、ポリアミドでの被覆によつて化学的影響および機械的影響から保護されることができるともであろう。更に、それによつて、通常ポリアミド (PA)、例えば PA6、PA11 または PA12 からなる燃料用導管に、燃料、殊にアルコール含有燃料に対する遮断層を備えさせる方法も存在するであろう。他面、異なる機能を有する種々の層からなるラミネートは、食品包装のために単層として適している。

10

【0007】

ポリアミドとポリエステルからなる複合体は、原理的に既に公知である。欧州特許出願公開第 0336806 号明細書には、PA12 とポリブチレンテレフタレート (PBT) を同時押出することにより、二層管を生じることが記載されている。ドイツ連邦共和国特許第 3827092 号明細書には、内部から外側に向かってポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアミドおよびポリエステルからなる層を有する多層管が記載されている。しかし、当業者には、はるかに大抵の場合のポリマー、また、ポリアミドおよびポリエステルが互いに非相容性であることは、公知である。従って、ポリマーラミネートを製造する場合には、ラミネート層間の付着は達成されない。しかし、個々のポリマー層間の固体の複合体は、通常の技術的使用の場合には、必ず要求されるものである。

20

【0008】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19633133 号明細書には、少なくとも 2 つの互いに良好に結合した層からなる多層管が記載されており、この場合 1 つの層は、遮断層であり、第 2 の層の熱可塑性樹脂は、付着助剤としてのポリエチレンイミンで処理されている。しかし、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19633133 号明細書の記載により作業した場合には、望ましい効果は、生じない。

30

【0009】

例えば、ポリエステル層およびポリアミド層を、ポリアミドとポリエステルとの混合物からなる付着助剤によって結合させることは、容易に推考できることであろう。しかし、通常、押出機中での融液混合によって製造されるこのような配合物は、極めて脆い。ポリアミドおよびポリエステルに対する相応する同時押出試験は、ポリアミドに対する付着を示すか、またはポリエステルに対する付着を示すが、しかし、双方のポリマーに対して同時には付着を示さない。

【0010】

欧州特許出願公開第 0509211 号明細書には、ポリアミド成形材料からなる層とポリエステル成形材料からなる層が、ポリアミドおよびポリエステルからなる混合物を含有する付着助剤によって結合されている熱可塑性多層複合体が記載されている。この場合には、上記で論議した問題が生じるので、1 つの好ましい実施態様において、付着助剤の場合には、ポリアミド部分の少なくとも一部分およびポリエステル部分の少なくとも一部分がポリアミド - ポリエステル - ブロックコポリマーとして存在する。しかし、この種のブロックコポリマーの製造は、決して簡単ではなく、助剤または触媒の添加を必要とする。更に、末端基の正確な制御が要求される。それというのも、ブロックコポリマーは、適当な末端基を結合させることによって製造され、したがって適当な末端基が十分な濃度で存在することが保証されていなければならない。市販製品は、この要件に適合していないので、引き続いて反応させてブロックコポリマーに変える特殊な型が製造されなければなら

40

50

い。従って、この種の付着助剤の製造は、高価な費用と関連する。これは、なお欧州特許出願公開第0837088号明細書に記載の方法においてポリアミド - ポリエステル - 多層複合体中での付着助剤として使用されるブロックコポリエステルアミドにも云えることである。

【0011】

また、別の材料からなる複合体は、公知技術水準であるが；しかし、多くの場合のポリマー材料の非相容性のために、大抵の場合には、個別的に適合された付着助剤を有する特殊な溶液が存在する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、安価で簡単に製造することができるにも拘わらず、多層複合体にとって有効な付着助剤を提供することである。また、この種の多層複合体の場合には、試薬、例えば燃料、溶剤、油または脂肪との接触において、ならびに高い温度の際にも、層の付着が長時間にわたって維持されたままであるはずである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

この課題は、次の層：

1) 熱可塑性成形材料からなる層 I および
2) 他の熱可塑性成形材料からなる層 II、その際層 I がポリアミド成形材料からなり、層 II がポリエステル成形材料からなり；

3) これらの層の間で付着補助剤少なくとも 5 質量%、有利に少なくとも 10 質量%、特に有利に少なくとも 20 質量%が、次のモノマー：

a) 少なくとも 4 個、有利に少なくとも 8 個、特に有利に少なくとも 11 個の窒素原子および少なくとも 146、有利に少なくとも 500、特に有利に少なくとも 800 の数平均分子量 M_n を有するポリアミン、グラフトコポリマーに対して 0.5 ~ 25 質量%、有利に 1 ~ 20 質量%、特に有利に 1.5 ~ 16 質量%ならびに

b) ラクタム、 - アミノカルボン酸および/または等モル量のジアミンとジカルボン酸との組合せ物から選択されたポリアミド形成性モノマー 75 ~ 99.5 質量%、有利に 80 ~ 99 質量%、特に有利に 84 ~ 98.5 質量%

を使用しながら製造されたグラフトコポリマーからなる付着補助剤からの層を含有する熱可塑性多層複合体によって解決された。

【0014】

1つの好ましい実施態様において、グラフトコポリマーのアミノ基濃度は、100 ~ 2500 ミリモル / kg の範囲内にある。

【0015】

ポリアミンとしては、例えば次の種類の物質が使用されてよい。

【0016】

- ポリビニルアミン (Roempp Chemie Lexikon, 第9版, 第6巻, 第4921頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992)

- 交互のポリケトンから得られるポリアミン (ドイツ連邦共和国特許出願公開第19654058号明細書)

- デンドリマー、例えば

$((H_2N - (CH_2)_3)_2 N - (CH_2)_3)_2 - N ((CH_2)_2 - N ((CH_2)_3 - NH_2)_2)_2$

(ドイツ連邦共和国特許出願公開第19654179号明細書) または

トリス(2 - アミノエチル)アミン、N, N - ビス(2 - アミノエチル) - N , N -

ビス[2 - [ビス(2 - アミノエチル)アミノ]エチル] - 1, 2 - エタンジアミン、3, 15 - ビス(2 - アミノエチル) - 6, 12 - ビス[2 - [ビス(2 - アミノエチル)アミノ]エチル] - 9 - [2 - [ビス[2 - ビス(2 - アミノエチル)アミノ]エチル]アミノ]エチル] 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタアザヘプタデカン - 1, 17 - ジア

10

20

30

40

50

ミン (J.M.Warakomski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 - 1004) ;

- 4, 5 - ジヒドロ - 1, 3 - オキサゾロンの重合および引続く加水分解によって得ることができる線状ポリエチレンイミン (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 E 20 巻, 第 1482 ~ 1487 頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) ;

アジリジンの重合によって得ることができ (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 E 20 巻, 第 1482 ~ 1487 頁, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) かつ一般に次のアミノ基分布 :

第 1 アミノ基 25 ~ 46 %、

第 2 アミノ基 30 ~ 45 % および

第 3 アミノ基 16 ~ 40 %

を有する分枝鎖状ポリエチレンイミン。

【 0017 】

ポリアミンは、好ましい場合には、最大で 20000、特に有利に最大で 10000 および殊に有利に最大で 5000 の数平均分子量を有する。

【 0018 】

ポリアミド形成性モノマーとして使用されるラクタムもしくは - アミノカルボン酸は、4 ~ 19 個、殊に 6 ~ 12 個の炭素原子を含有する。特に有利には、 - カプロラクタム、 - アミノカブロン酸、カプリルラクタム、 - アミノカプリル酸、ラウリンラクタム、 - アミノドデカン酸および / または - アミノウンデカン酸が使用される。

【 0019 】

ジアミンとジカルボン酸との組合せ物は、例えばヘキサメチレンジアミン / アジピン酸、ヘキサメチレンジアミン / ドデカンジ酸、オクタメチレンジアミン / セバシン酸、デカメチレンジアミン / セバシン酸、デカメチレンジアミン / ドデカンジ酸、ドデカメチレンジアミン / ドデカンジ酸およびドデカメチレンジアミン / 2, 6 - ナフタリンジカルボン酸である。しかし、また、それと共に、全ての別の組合せ物、例えばデカメチレンジアミン / ドデカンジ酸 / テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン / アジピン酸 / テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン / アジピン酸 / カプロラクタム、デカメチレンジアミン / ドデカンジ酸 / - アミノウンデカン酸、デカメチレンジアミン / ドデカンジ酸 / ラウリンラクタム、デカメチレンジアミン / テレフタル酸 / ラウリンラクタム、デカメチレンジアミン / テレフタル酸 / ラウリンラクタムまたはドデカメチレンジアミン / 2, 6 - ナフタリンジカルボン酸 / ラウリンラクタムが使用されてもよい。

【 0020 】

1 つの好ましい実施態様において、グラフトコポリマーは、付加的にポリアミド形成性モノマー b) に対してそれぞれジカルボン酸 0.015 ~ 3 モル % およびトリカルボン酸 0.01 ~ 1.2 モル % から選択されたオリゴカルボン酸を使用しながら製造される。これに関連して、等量のジアミンとジカルボン酸との組合せ物の場合には、全ての前記モノマーが個別的に当てはまる。こうして、ポリアミド形成性モノマーは、全体的に僅かに過剰量のカルボキシル基を有する。ジカルボン酸を使用する場合には、有利に 0.03 ~ 2.2 モル %、特に有利に 0.05 ~ 1.5 モル %、殊に有利に 0.1 ~ 1 モル %、殊に 0.15 ~ 0.65 モル % が添加され ; トリカルボン酸を使用する場合には、有利に 0.02 ~ 0.9 モル %、特に有利に 0.025 ~ 0.6 モル %、殊に有利に 0.03 ~ 0.4 モル %、殊に 0.04 ~ 0.25 モル % が使用される。オリゴカルボン酸を共用することによって、溶剤安定性および燃料安定性、殊に加水分解安定性およびアルコール分解安定性ならびに応力亀裂安定性が明らかに改善され、また、膨潤挙動、それに関連して寸法安定性ならびに拡散に対する遮断作用が明らかに改善される。

【 0021 】

オリゴカルボン酸としては、6 ~ 24 個の C 原子を有する全ての任意のジカルボン酸またはトリカルボン酸、例えばアジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタリンジカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 4 - ジ

10

20

30

40

50

カルボン酸、トリメシン酸およびノまたはトリメリット酸を使用することができる。

【0022】

付加的に、望ましい場合には、3～50個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸、脂環式モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香脂肪族モノカルボン酸およびノまたはアルキルアール置換モノカルボン酸、例えばラウリル酸、不飽和脂肪酸、アクリル酸または安息香酸を調節剤として使用することができる。この調節剤と一緒に、アミノ基の濃度は、分子形状を変化させることなく、減少させることができる。こうして、付加的に、官能基、例えば二重結合もしくは三重結合等を導入することができる。しかし、グラフトコポリマーがアミノ基の実質的な含量を有することは、望ましい。有利に、グラフトコポリマーのアミノ基濃度は、150～1500ミリモル/kgの範囲内、特に有利に250～1300ミリモル/kgの範囲内、殊に有利に300～1100ミリモル/kgの範囲内にある。アミノ基は、本明細書中で以下、アミノ末端基であるだけでなく、場合によっては存在するポリアミンの第2アミン官能基もしくは第3アミン官能基でもある。

10

【0023】

本発明によるグラフトコポリマーは、種々の方法により製造されてよい。

【0024】

1つの方法は、ラクタムもしくは - アミノカルボン酸およびポリアミンと一緒に予め添加し、重合もしくは重縮合を実施することにある。オリゴカルボン酸は、反応の開始時または反応の経過中に添加されてよい。

【0025】

しかし、最も好ましい方法は、2段階のプロセスにおいて、まずラクタム分解および初期重合を水の存在下に実施し（選択的に相応する - アミノカルボン酸もしくはジアミンおよびジカルボン酸を直接に使用し、初期重合する）；第2段階で、場合によっては共用されるオリゴカルボン酸を予め添加しながら、ポリアミンを初期重合の間または後に供給する。次に、200～290の温度で放圧し、窒素流または真空中で重縮合する。

20

【0026】

もう1つの好ましい方法は、ポリアミドをプレポリマーに加水分解し、同時にかまたは引き続きポリアミンと反応させる。有利には、末端基の差が近似的に零であるか、または場合によって共用されるオリゴカルボン酸が既に重合導入により縮合されているようなポリアミドが使用される。しかし、オリゴカルボン酸は、分解反応の開始時または経過中に添加されてもよい。

30

【0027】

この方法を用いた場合には、40ミリモル/kg未満、有利に20ミリモル/kg未満、特に有利に10ミリモル/kg未満の酸価を有する超高度に分枝鎖状のポリアミドを製造することができる。既に、200～290の温度で1時間ないし5時間の反応時間後に、ほぼ完全な変換が達成されている。

【0028】

望ましい場合には、もう1つの処理工程で、数時間の真空段階に接続することができる。これは、200～290で少なくとも4時間、有利に少なくとも6時間、特に有利に少なくとも8時間継続される。更に、数時間の誘導期間の後、融液粘度の上昇が観察され、このことは、アミノ末端基の反応が互いにアンモニア分解および鎖結合の下で起こることに帰因していてもよい。それによって、分子量は遙かに上昇され、このことは、殊に押出成形材料にとって好ましい。

40

【0029】

反応が融液中で終結しない場合には、超高度に分枝鎖状のポリアミドは、公知技術水準によれば、固体相中で後縮合されてもよい。

【0030】

この付着助剤を用いて、多数のポリマーもしくはそれに基づく成形材料は、互いに結合されることができる。一般に、構造的類似性のために本発明により使用されるグラフトコポリマーと物理的に相容性である全てのポリマー、例えばポリアミドが適当である。同時に

50

、グラフトコポリマーのアミノ基と化学的に結合反応を生じるかまたは少なくとも水素橋を形成する全てのポリマー、例えばポリエステルが適当である。

【0031】

本発明による実施態様は、次の通りである：

- 本発明による付着助剤によって結合されている、種々の互いに僅かに相容性かまたは非相容性のポリアミド成形材料からなる層を含有する多層複合体。

【0032】

- 本発明による付着助剤によって結合されている、種々の互いに非相容性のポリエステル成形材料からなる層を含有する多層複合体。

【0033】

- 本発明による付着助剤によって、ポリアミドでない1つのポリマーを基礎とする別の成形材料からなる1つの層と結合されている、ポリアミド成形材料からなる層を含有する多層複合体。

【0034】

- 本発明による付着助剤によって、ポリエステルでない1つのポリマーを基礎とする別の成形材料からなる1つの層と結合されている、ポリエステル成形材料からなる層を含有する多層複合体。

【0035】

- 次の層を含有する多層複合体。

【0036】

I . ポリアミド成形材料からなる層 I ;
II . ポリエステル成形材料からなる層 II ;
その間の本発明による付着助剤からなる層。

【0037】

この場合、ポリアミドとしては、第1に脂肪族ホモ縮合体および共重縮合体、例えばPA46、PA66、PA68、PA612、PA88、PA810、PA1010、PA1012、PA1212、PA6、PA7、PA8、PA9、PA10、PA11およびPA12がこれに該当する。(ポリアミドの呼称は、国際規格に相応し、この場合最初の数字は、出発ジアミンのC原子数を表わし、最後の数字は、ジカルボン酸のC原子数を表わす。1つの数字だけが挙げられている場合には、これは、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ - アミノカルボン酸もしくはこれから誘導されたラクタムから出発したものであることを意味し；その他の点については、H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 第272頁以降、VDI-Verlag, 1976に指摘されている)

コポリアミドを使用する場合には、これは、例えばアジピン酸、セバシン酸、コルク酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸等を共酸として含有することができるか、またはビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたは類似物をコジアミンとして含有することができる。ラクタム、例えばカプロラクタムもしくはアミノカルボン酸、例えば $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ - アミノウンデカン酸は、共成分として同様に導入されてよい。

【0038】

このポリアミドの製造は、公知である(例えば、D.B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, 第424~467頁, Interscience Publishers, New York, 1977; ドイツ連邦共和国特許出願公開第2152194号明細書)。

【0039】

更に、ポリアミドとしては、例えば米国特許第2071250号明細書、同第2071251号明細書、同第2130523号明細書、同第2130948号明細書、同第2241322号明細書、同第2312966号明細書、同第2512606号明細書および同第3393210号明細書ならびにKirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第18巻, 第328頁以降および第435頁以降, Wiley & Sons, 1982に記載されている混合された脂肪族/芳香族重縮合体も適しており；この種の生成物は、例え

10

20

30

40

50

ばドイツ連邦共和国特許出願公開第2523991号明細書、同第2712987号明細書および同第3006961号明細書に記載されている。

【0040】

ポリアミド成形材料は、前記ポリアミドの中の1つまたは混合物としての複数のものを含有することができる。更に、別の熱可塑性樹脂が結合能を損なわない限り、40質量%までの別の熱可塑性樹脂、殊に耐衝撃性を付与するゴム、例えばエチレン/プロピレンコポリマーまたはエチレン/プロピレン/ジエンコポリマー（欧州特許出願公開第0295076号明細書）、ポリペンテニレン、ポリオクテニレン、アルケニル芳香族化合物と脂肪族オレフィンまたはジエンとからなるランダムにかまたはブロック状に形成されたコポリマー（欧州特許出願公開第0261748号明細書）および/または-10未満のガラス温度 T_g を有する（メタ）アクリレートゴム、ブタジエンゴムまたはスチロール/ブタジエンゴムからなる粘弾性核を有する核/外殻ゴムを含有してよく、この場合この核は、湿潤されていてよく、外殻は、スチロールおよび/またはメチルメタクリレートおよび/または他の不飽和モノマーから構成されていてよい（ドイツ連邦共和国特許出願公開第2144528号明細書、同第3728685号明細書）。

10

【0041】

ポリアミド成形材料は、ポリアミドにとって常用の助剤および添加剤、例えば難燃剤、安定剤、可塑剤、加工助剤、殊に導電性の改善のために充填剤、強化繊維、顔料または類似物を添加することができる。記載された薬剤の量は、望ましい性質が重大に損なわれることがないように配量することができる。

20

【0042】

ポリエステルとしては、線状に構成された、熱可塑性ポリエステルがこれに該当する。これは、ジオールをジカルボン酸もしくはそのポリアミド形成性誘導体、例えばジメチルエステルと重縮合することによって製造される。適当なジオールは、式 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ を有し、この場合Rは、2~40個、有利に2~12個のC原子を有する2価の分枝鎖状または非分枝鎖状の脂肪族および/または脂環式基である。適当なジカルボン酸は、式 $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ を有し、この場合Rは、6~20個、有利に6~12個のC原子を有する2価の芳香族基を表わす。

【0043】

ジオールの例としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールならびに C_{36} -ジオールが挙げられる。ジオールは、単独で使用されてもよいし、ジオール混合物として使用されてもよい。

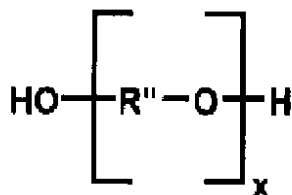
30

【0044】

25モル%までの記載されたジオールは、次の一般式

【0045】

【化1】



40

【0046】

〔式中、Rは2~4個のC原子を有する2価の基を表わし、xは2~50の値を取ることができる〕を有するポリアルキレングリコールによって代替されていてよい。

【0047】

芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタリン

50

ジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸もしくは2,7-ナフタリンジカルボン酸、ジフェン酸およびジフェニルエーテル-4,4-ジカルボン酸がこれに該当する。30モル%までの前記ジカルボン酸は、脂肪族または脂環式のジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸またはシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸によって代替されていてもよい。

【0048】

適当なポリエステルのは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリピロピレン-2,6-ナフタレートおよびポリブチレン-2,6-ナフタレートである。

【0049】

前記ポリエステルの製造は、公知技術水準に属する(ドイツ連邦共和国特許出願公開第2407155号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2407156号明細書; Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 第4版, 第19巻, 第65頁以降, Verlag Chemie, Weinheim, 1980)。

【0050】

ポリエステル成形材料は、前記ポリエステルの中の1つまたは混合物としての多数のポリエステルを含有することができる。更に、別の熱可塑性樹脂が結合能を損なわない限り、40質量%までの別の熱可塑性樹脂、殊にポリアミドについて既に上記したように耐衝撃性を付与するゴムが含有されていてよい。更に、ポリエステル成形材料は、ポリエステルに対して常用の助剤および添加剤、例えば難燃剤、安定剤、加工助剤、殊に導電性の改善のために充填剤、強化繊維、顔料または類似物を添加することができる。記載された薬剤の量は、望ましい性質が重大に損なわれないように配量することができる。

【0051】

一般に、ポリアミド成形材料は、連続的なポリアミド相を有し、ポリエステル成形材料は、連続的なポリエステル相を有する。

【0052】

複合体がポリアミド成形材料からなる1つの層を含有する場合には、付着助剤は、1つの好ましい実施態様において、グラフトコポリマー以外にポリアミドを、殊にグラフトコポリマーとポリアミドの総和に対して有利に10~90質量%含有する。

【0053】

複合体がポリエステル成形材料からなる1つの層を含有する場合には、付着助剤は、もう1つの好ましい実施態様において、グラフトコポリマー以外にポリエステルを、殊にグラフトコポリマーとポリエステルの総和に対して有利に10~90質量%含有する。

【0054】

複合体が本発明による付着助剤によって互いに結合されている、ポリアミド成形材料からなる層Iとポリエステル成形材料からなる層IIを含有する場合には、付着助剤がグラフトコポリマー以外にポリアミドならびにポリエステルを含有することは、好ましい。対応する成形材料は、同様に本発明の対象である。

【0055】

この実施態様において、付着助剤は、有利に次の組成:

I. 次のモノマー:

a) 少なくとも4個、有利に少なくとも8個、特に有利に少なくとも11個の窒素原子および少なくとも146、有利に少なくとも500、特に有利に少なくとも800の数平均分子量 M_n を有するポリアミンを、グラフトコポリマーに対して0.5~25質量%ならびに

b) ラクタム、 α -アミノカルボン酸および/または等モル量のジアミンとジカルボン酸との組合せ物から選択されたポリアミド形成性モノマー

を使用しながら製造されたグラフトコポリマー5~60質量部;

II. ポリアミド10~85重量部;

III. ポリエステル10~85重量部、

10

20

30

40

50

この場合 I . .、I I . および I I I . の重量部の総和は 1 0 0 であり、
I V . 耐衝撃性を付与するゴムおよび/または常用の助剤もしくは添加剤から選択された
添加剤最大で 4 0 重量部
を有する。

【 0 0 5 6 】

付着助剤のポリアミドは、層 I のポリアミドと良好に相容性であり、したがって付加的に
良好な付着力が可能である。適当なポリアミド組合せ物は、当業者に公知であるかまたは
簡単な常用の試験によって、例えば圧縮板を用いて簡単に定めることができる。しばしば
2 つのポリアミドは、少なくとも 1 つのモノマー構成単位を共通に有するかまたは双方は
同じ C 原子数または同じ長さを有する互いに相応するモノマー構成単位を有することで十
分である。ポリアミドは、層 I のポリアミドに最もよく十分に対応している。

10

【 0 0 5 7 】

同様のことは、層 I I のポリエステルと良好に相容性である付着助剤のポリエステルにも
当てはまる。この場合も、適当なポリエステル組合せ物は、当業者に公知であるかまたは
または簡単な常用の試験によって、例えば圧縮板を用いて簡単に定めることができる。し
ばしば 2 つのポリエステルは、少なくとも 1 つのモノマー構成単位を共通に有するか
または相応するモノマー構成単位が少なくとも類似していることで十分である。ポリエス
テルは、層 I I のポリエステルに最もよく十分に対応している。

【 0 0 5 8 】

付着助剤は、グラフトコポリマーならびに場合によっては添加剤としてのポリアミドおよ
び/またはポリエステルとともに他の成分、例えば耐衝撃性を付与するゴムおよび/また
は助剤もしくは添加剤を含有していてもよく、例えばこれは、層 I および I I の可能な成
分として上記にさらに詳細に説明されている。全ての成分の量は、全体で最大 4 0 質量部
、有利に最大で 3 0 質量部、特に有利に最大で 2 0 質量部である。

20

【 0 0 5 9 】

本発明による多層複合体は、1 つの実施態様において、殊に液体またはガスを導くかまた
は貯蔵するための管、注入管または容器である。この種の管は、真っ直ぐの形かまたは波
形の形で構成されているか、または一部の区間で波形を有している。波形管は、公知技術
水準であり（例えば、米国特許第 5 4 6 0 7 7 1 号明細書）、したがってこれについての
さらなる記載は不要である。重要な使用目的は、燃料管、タンク注入管、蒸気管路（即ち
、燃料蒸気が導かれる導管、例えば換気管）、ガソリンスタンド用導管、冷却液用導管、
空調設備用導管または燃料容器としての使用である。

30

【 0 0 6 0 】

また、本発明による多層複合体は、平面状の複合体、例えばシート、食品用包装シート、
UV 安定性を改善するための被覆層を有する複合体または押し出された多層板として存在
してもよい。

【 0 0 6 1 】

可燃性液体、ガスまたはダスト、例えば燃料または燃料蒸気を導くかまたは貯蔵するた
めの本発明による多層複合体を使用する場合には、複合体に属する層または付加的な内部層
に導電性を備えさせることが推奨される。これは、全ての公知技術水準により導電性添加
剤と配合することによって行なうことができる。導電性添加剤としては、例えば導電性カ
ーボンブラック、金属スパンコール、金属化されたガラス玉、金属化されたガラス繊維、
金属繊維（例えば、ステンレス鋼からなる）、金属化されたホィスカー、（金属化されて
もいる）炭素繊維、固有の導電性ポリマーまたは黒鉛フィブリルを使用してよい。また、
種々の導電性添加剤を使用してもよい。

40

【 0 0 6 2 】

好ましい場合には、導電性層は、導くべきかまたは貯蔵すべき媒体と直接に接触し、最大
で 10^9 c m の表面抵抗を有する。

【 0 0 6 3 】

本発明による多層複合体を管として構成させる場合には、これは、なお付加的にエラスト

50

マー層で被覆されていてよい。被覆のために、架橋性ゴム材料ならびに熱可塑性エラストマーが適当である。被覆は、付加的な付着助剤を使用して、ならびに付加的な付着助剤を使用せずに、例えば横方向のスプレーヘッドを介しての押出を用いてかまたは先に完成されたエラストマチューブを完成押出された多層管上に押し込むことによって管上に施されうる。

【0064】

多層複合体の完成は、一段階または数段階で、例えば多成分射出成形の中間での一段階法、同時押出もしくは同時押出吹込成形または米国特許第5554425号明細書に記載されているような多工程法により行なうことができる。

【0065】

多層複合体は、最も簡単な実施態様において、層I、付着助剤および層IIからなることができるが；しかし、付加的な層を使用しながら、例えば次の層配置：

ゴム/層I/付着助剤/層II；

層I/付着助剤/層II/導電性層II；

層I/付着助剤/層II/付着助剤/層I；

層I/付着助剤/層II/付着助剤/導電性層I；

ゴム/層I/付着助剤/層II/付着助剤/層I/導電性層I；

層II/付着助剤/層I/導電性層I

が存在してよい。

【0066】

実施例中に記載された結果は、次の測定法を用いて測定された。

【0067】

カルボキシル末端基を測定するために、グラフトコポリマー1gは、ベンジルアルコール50ml中に窒素の被覆下に165で溶解された。溶解時間は、最大で20分間であった。この溶液は、エチレングリコール中のKOH溶液(KOH0.05mol/l)を用いてフェノールフタレインに対して色が変化するまで滴定された。

【0068】

アミノ基を測定するために、グラフトコポリマー1gをm-クレゾール50ml中に25で溶解した。この溶液を過塩素酸を用いて電位差により滴定した。

【0069】

溶解粘度 r_{el} (相対粘度)の測定は、DIN 53727/ISO 307により25で0.5質量%のm-クレゾール溶液を使用しながら行なわれた。

【0070】

【実施例】

試験において、次の成分を使用した：

グラフトコポリマー1：

ラウリンラクタム29.7kgを加熱釜中で180~210で熔融し、圧力固定の重縮合釜中に移し；引続き、水1.5kgおよび次リン酸1.71gを添加した。ラウリンラクタムの分解を280で固有圧力を調節しながら実施し；その後、3時間で3バールの残留水蒸気圧に放圧し、ポリエチレンイミン300g(BASF AG社、Ludwigshafen在のLUPASOL G 100)を供給した。ポリエチレンイミンを固有圧力を調節しながら混入し；引続き、大気圧に放圧し、次いで280で2時間、窒素を熔融液上に導入した。澄明な熔融液を溶解ポンプにより網状物として搬出させ、水浴中で冷却し、引続き造粒した。

【0071】

r_{el} ：1.68

熔融温度 T_m ：175

アミノ基濃度：225ミリモル/kg

カルボキシル末端基濃度：10ミリモル/kg未満

グラフトコポリマー2：

ラウリンラクタム9.5kgを加熱釜中で180~210で熔融し、圧力固定の重縮

10

20

30

40

50

合釜中に移し；引続き、水 475 g および次燐酸 0.54 g を添加した。ラウリンラクタムの分解を 280 で固有圧力を調節しながら実施し；その後に、3 時間で 5 パールの残留水蒸気圧に放圧し、ポリエチレンイミン 500 g (BASF AG社、Ludwigshafen在の LUPASOL G 100) ならびにドデカン二酸 15 g を供給した。両成分を固有圧力を調節しながら混入し；引続き、大気圧に放圧し、次いで 280 で 2 時間、窒素を熔融液上に導入した。澄明な熔融液を熔融ポンプにより網状物として搬出させ、水浴中で冷却し、引続き造粒した。

【0072】

r_{el} : 1.52

熔融温度 T_m : 169

アミノ基濃度 : 810 ミリモル / kg

カルボキシル末端基濃度 : 10 ミリモル / kg 未満

PA1 : r_{el} : 2.1 およびカルボキシル末端基を有する押出可能な PA12 - 成形材料

PA2 : r_{el} : 2.1 およびアミノ末端基を有する押出可能な PA12 - 成形材料

PE S1 : ヴェストドゥア (VESTODUR) 1000、フェノール / o - ジクロルベンゾール (1 : 1) 中で測定された溶液粘度 $J = 107 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を有するデグッサ - ヒュルス (Degussa-Huels) 社のホモポリブチレンテレフタレート

PE S2 : ヴェストドゥア (VESTODUR) 3000、溶液粘度 $J = 165 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を有するデグッサ - ヒュルス (Degussa-Huels) 社のホモポリブチレンテレフタレート

エックセロール (EXXELOR) VA 1803 : エックソンケミカル社 (Exxon Chemical)、ケルン在、の無水マレイン酸約 1% で機能化された EPM ゴム

層 I のポリアミド :

PA3 : r_{el} : 2.1 および過剰量のカルボキシル末端基を有する押出可能な軟化され耐衝撃性を付与された PA12 - 成形材料

層 II のポリエステル :

PE S3 : ヴェストドゥア (VESTODUR) 2000、溶液粘度 $J = 145 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を有するデグッサ - ヒュルス (Degussa-Huels) 社のホモポリブチレンテレフタレート

実施例 1 :

250 および 30 秒の圧縮時間で、PA3、付着助剤としてのグラフトコポリマー 1 および PE S3 からなる圧縮板 - 三層複合体を製造した。この場合には、ポリエステル層ならびにポリアミド層に対して分離不可能な付着力が得られた。

【0073】

実施例 2 :

実施例 1 と同様に実施するが、しかし、付着助剤としてグラフトコポリマー 2 を用いて実施した。この場合も、ポリエステル層ならびにポリアミド層に対して分離不可能な付着力が得られた。

【0074】

比較例 1 :

実施例 1 と同様に実施するが、しかし、PA3 および PE S3 からなる圧縮板複合体を製造した。グラフトコポリマー 1 の代わりに、ルパソール (LUPASOL) G 100 を無水形で、PE S3 と結合された PA3 からなる板の上面上に極めて薄手の層として施こした。

【0075】

圧縮および冷却後に、板を取り出し、層の付着力について検査した。この場合には、付着力が存在しないことが判明した。

【0076】

比較例 2 :

ハーケ (Haake) 実験室用混練機中で、第 1 表の記載により、PA2 およびポリエチレンイミン (BASF AG社、Ludwigshafen在の無水の形での LUPASOL G 100) からなる 4 つの異なる配合物を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

【 表 1 】

第1表 : ポリアミドおよびポリエチレンイミンからなる配合物

配合物成分	重量部			
	PA 2	99	95	90
ポリエチレンイミン	1	5	10	20

10

【 0 0 7 8 】

引続き、この混合物を微粉碎し、圧縮した形で存在する P E S 1 からなる射出成形された板上に施こした。引続き、実施例 1 の記載と同様に圧縮した。4 つの全ての場合において、層の付着力の検査の場合に、複合体を境界面で既に手で剥離することができたことが判明した。

【 0 0 7 9 】

付着助剤 - 配合物 :

H V 1 (本発明によらない) :

P A 1 1 2 . 6 k g および P E S 1 2 2 . 8 2 k g をベルシュトルフ社 (Berstorff) の二軸混練機 Z E 2 5 3 3 D 上で 2 7 0 および 2 0 0 r p m で 1 0 k g / h の通過量で熔融混合し、ストランドに圧縮し、かつ造粒した。

20

【 0 0 8 0 】

H V 2 (本発明による) :

P A 2 1 2 . 6 k g 、 P E S 1 2 2 . 8 2 k g およびグラフトコポリマー 2 5 . 0 k g をベルシュトルフ社 (Berstorff) の二軸混練機 Z E 2 5 3 3 D 上で 2 7 0 および 1 5 0 r p m で 1 0 k g / h の通過量で熔融混合し、ストランドに圧縮し、かつ造粒した。

【 0 0 8 1 】

H V 3 (本発明による) :

P A 2 1 2 . 6 k g 、 P E S 2 2 2 . 8 2 k g およびグラフトコポリマー 2 5 . 0 k g をベルシュトルフ社 (Berstorff) の二軸混練機 Z E 2 5 3 3 D 上で 2 7 0 および 1 5 0 r p m で 1 0 k g / h の通過量で熔融混合し、ストランドに圧縮し、かつ造粒した。

30

【 0 0 8 2 】

H V 4 (本発明による) :

H V 3 と同様に実施したが、しかし、エックセロール (EXXELOR) VA 1803 4 . 0 k g を付加的に使用した。

【 0 0 8 3 】

比較例 3 ならびに実施例 3 ~ 5 :

多層複合体の製造のために、30 mm の出口幅を有するベルト同時押出ダイを使用し、この場合には、ダイ中での種々の層の同時案内をダイから熔融液が退出する直前に行なった。この場合には、3 つのシュトルク (Storck) 2 5 - 押出機からダイに供給した。ダイからの退出後、3 層複合体を冷却ロール上に載置し、かつ引き出した (チルロール法 (Chill-Roll-Verfahren)) 。

40

【 0 0 8 4 】

結果は、次の表に記載されており ; そこに記載された付着力についての注釈は、次の意味を有する :

0 付着力なし

1 ごく僅かな付着力

50

- 2 僅かな付着力；僅かな費用で分離可能
- 3 良好な付着力；多大な費用で場合によっては工具を用いてのみ分離可能
- 4 分離不可能

【 0 0 8 5 】

【表 2】

第2表 3層管状物の製造

例 (B) または 比較例 (V)	層 I	付着助剤	層 II	付着力	
				境界面 層 I / 付着助剤	境界面 層 II / 付着助剤
V3	PA3	HV1	PES1	4	0
B3	PA3	HV2	PES1	4	4
B4	PA3	HV3	PES3	4	4
B5	PA3	HV4	PES1	4	4

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

本発明による実施例 4 および 5 を付加的に変更された形で、相応する層配置（外層としての PA3）を有する 3 層管を製造することにより、繰り返した。結果は、一致していた（付着力の注釈 4 の全ての場合において）。

【 0 0 8 7 】

50

試験された全ての場合において、40 の場合ならびに60 の場合にアルコール含有燃料と接触させた際に、多層複合体の長時間安定性は、顕著なものであった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 8 L 21/00	(2006.01)	C 0 8 L 21/00
C 0 8 L 67/00	(2006.01)	C 0 8 L 67/00
C 0 8 L 77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00
C 0 8 L 79/00	(2006.01)	C 0 8 L 79/00
F 1 6 L 11/04	(2006.01)	F 1 6 L 11/04
F 1 6 L 11/11	(2006.01)	F 1 6 L 11/11

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ゲイド シュミッツ

ドイツ連邦共和国 デュルメン ティーバーベルク 7

(72)発明者 ゲオルク エンブリンク

ドイツ連邦共和国 デュルメン ティーバーベルク 7 アー

(72)発明者 ミヒャエル ベーア

ドイツ連邦共和国 オルフエン マックス-ブランク-シュトラッセ 12

(72)発明者 ハラルト ヘーガー

ドイツ連邦共和国 マール リッパー ヴェーク 188

(72)発明者 ラルフ リヒター

ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ケーニッツヒスヴァル 4

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平06-099553(JP,A)

特開平10-230571(JP,A)

特開平08-081663(JP,A)

特開昭63-256437(JP,A)

英国特許第01164582(GB,B)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00~B32B35/00

B29D9/00

C08L1/00~C08L101/16

C09J1/00~C09J201/10

F16L11/00~F16L11/26