



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105291489 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510645555. 6	<i>B32B 27/20</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 03. 03	<i>B32B 27/22</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>B32B 27/28</i> (2006. 01)
0851380 2008. 03. 03 FR	<i>B32B 27/30</i> (2006. 01)
(62) 分案原申请数据	<i>B32B 27/32</i> (2006. 01)
200910134651. 9 2009. 03. 03	<i>B32B 27/34</i> (2006. 01)
(71) 申请人 阿克马法国公司	<i>B32B 27/36</i> (2006. 01)
地址 法国科隆布	
(72) 发明人 文森特·费列罗 蒂博·蒙塔纳利	
法布里斯·蒙特津	
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所	
11105	
代理人 宋莉	
(51) Int. Cl.	
<i>B32B 1/02</i> (2006. 01)	
<i>B32B 1/08</i> (2006. 01)	
<i>B32B 7/12</i> (2006. 01)	
<i>B32B 27/08</i> (2006. 01)	
<i>B32B 27/18</i> (2006. 01)	

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

包含至少一个稳定层的多层结构

(57) 摘要

本发明公开包含至少一个稳定层的多层结构。本发明涉及包含至少如下两层的多层结构：用于与流体接触的称作内层的层，其包含含有至少一种聚合物且不含任何铜的组合物；和用于与空气接触的称作外层的层，其包含含有至少一种聚合物和至少一种铜基稳定剂的组合物。本发明还涉及包含这种多层结构的管以及该管在运输或存储流体中的用途。

1. 包含至少如下两层的多层结构：

- 用于与流体接触的称作内层的层，其由主要包含至少一种聚酰胺和至少一种有机稳定剂且不含任何铜的组合物构成，和

- 用于与空气接触的称作外层的层，其由主要包含至少一种聚酰胺和至少一种铜基稳定剂的组合物构成，

所述铜基稳定剂选自卤化铜、醋酸铜、卤化铜或醋酸铜与至少一种碱金属卤化物的混合物、以及它们的混合物，

所述有机稳定剂选自酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、亚磷酸酯类稳定剂、HALS 和 UV 吸收剂、以及它们的混合物，

所述构成外层的组合物主要包含至少一种高碳聚酰胺，该高碳聚酰胺的每个氮原子的平均碳原子数至少为 10。

2. 权利要求 1 的结构，特征在于所述内层的组合物也不包含任何其它过渡金属。

3. 权利要求 1 或 2 的结构，特征在于所述聚酰胺选自 PA11、PA12、PA10. 10、PA10. 12、PA6. 18、coPA12/10. T 和 coPA11/10. T、以及它们的混合物。

4. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于所述铜基稳定剂为碘化铜和碘化钾的混合物 (CuI/KI)。

5. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于其还包含至少一个机动车流体阻挡层、尤其是燃料阻挡层，该机动车流体阻挡层和该燃料阻挡层由包含选自 EVOH 共聚物、聚酰胺、或聚酰胺混合物的至少一种聚合物的组合物构成，所述聚酰胺为其中每个氮原子的平均碳原子数小于 9 且优选包含芳香族单元的低碳聚酰胺。

6. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于其还包含至少一个由如下组合物构成的粘合剂层，所述组合物选自：共聚酰胺 6/12 的混合物、官能化聚烯烃、以及一种或多种聚酰胺与官能化聚烯烃的混合物。

7. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于存在于构成所述各层的组合物中的主要聚酰胺的熔融热大于或等于 25J/g (DSC)。

8. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于存在于构成所述各层的组合物中的主要聚酰胺的熔点大于或等于 170°C。

9. 权利要求 1-4、7 和 8 中任一项的结构，特征在于所述结构由如下层组成：

- 称作内层的层，其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 9 的高碳聚酰胺和有机稳定剂的组合物构成，和

- 称作外层的层，其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 10 的高碳聚酰胺和铜基稳定剂的组合物构成。

10. 权利要求 1-4、7 和 8 中任一项的结构，特征在于所述结构由如下层组成：

- 称作内层的层，其由包含至少一种具有芳香族单元的聚酰胺和有机稳定剂的组合物构成，

- 权利要求 6 中所述的中间粘合剂层，和

- 称作外层的层，其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 10 的高碳聚酰胺和铜基稳定剂的组合物构成。

11. 前述权利要求中任一项的结构，特征在于其为管、容器、膜或板的形式，优选为管的

形式。

12. 权利要求 1-11 中任一项的结构在运输或存储流体尤其是存在于车辆中的流体中的用途。

13. 权利要求 12 所述的用途, 特征在于所述流体选自油、制动液、尿素溶液、基于二醇的冷却液、燃料优选生物质燃料且甚至更优选生物柴油。

包含至少一个稳定层的多层结构

[0001] 本申请是申请日为 2009 年 3 月 3 日、中国申请号为 200910134651.9、发明名称为“包含至少一个稳定层的多层结构”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含至少两个层的多层结构,其中一层包含至少一种聚合物且不含任何铜,另一层包含至少一种聚合物和至少一种铜基稳定剂(copper-based stabilizer)。

[0003] 本发明还涉及包含这种多层结构的管,并涉及该管在运输或存储流体中的用途。

背景技术

[0004] 在机动车领域,并且通常在运输领域,尤其是由于科学技术原因,燃料(combustibles)的组成在不断发展,这通过市场上生物质燃料(biocombustibles)的逐步到来而反映出来。这些燃料的腐蚀性更大,因此,改善与这些新型燃料接触的热塑性部件的质量是必不可少的。

[0005] 提高这些部件的抗热老化性(换言之,在热空气中的抗氧化性)是重要的,因为发动机周围的空气温度由于输出(yield)和噪音原因而升高。对于共轨直喷式柴油发动机,情况尤其如此。就运送燃料的基于聚酰胺的热塑性材料管而言,其外表面与热空气接触且内表面与新型生物质燃料尤其是生物柴油接触。

[0006] 这些新型生物质燃料和生物柴油比传统的化石燃料具有强得多的腐蚀性。较高的外部温度倾向于使燃料的温度升高,使其对聚酰胺热塑性塑料的腐蚀性更大。因此应该改善对于燃料的抗老化性。特别是由于非化石起源的极性衍生物存在比例的增加,生物质燃料尤其是生物柴油变得更具腐蚀性。这些生物质燃料在较高温度的影响下特别易于氧化和降解。这通常导致过氧化物的形成,过氧化物分解成游离自由基,游离自由基自身侵蚀与所述燃料接触的机动车部件(例如用于供给或排出燃料的聚酰胺管)中的聚合物材料。

[0007] 更具体地说,包含不饱和脂肪酸酯的生物柴油对这种氧化非常敏感。生物柴油通常可含有 5%~30%的脂肪酸酯(对于称为 B30 的生物柴油,为 30%)。制造者的质量检验有时候对 B100 进行,B100 即为由 100%脂肪酸酯组成的生物柴油。这些脂肪酸酯得自油、尤其是油菜籽油(称为 RME)、大豆油(称为 SME)或棕榈油。

[0008] 这些关注点(concerns)特别是涉及,但不限于,用于循环燃料或其它腐蚀性液体例如冷却液的管形式的结构、位于发动机附近的部件、或者例如油箱的结构。

[0009] 为了改善这样的结构的抗热老化性,它们通常由包含如下物质的组合物制成:聚合物,通常是聚酰胺;各种添加剂例如增塑剂、抗冲改性剂和稳定剂。

[0010] 该稳定剂可为有机稳定剂或更具体地说为有机稳定剂的组合,例如酚类初级抗氧化剂(例如,Ciba 公司的例如 Irganox 245、1098 或 1010 型)、亚磷酸酯类次级抗氧化剂、以及甚至任选的其它稳定剂例如 HALS,HALS 表示受阻胺光稳定剂(例如 Ciba 公司的 Tinuvin 770)、UV 稳定剂(例如 Ciba 公司的 Tinuvin 312)、或者基于酚或磷的稳定剂。还可使用胺类抗氧化剂例如 Crompton 公司的 Naugard 445、或者多官能稳定剂例如 Clariant 公司的

Nylostab S-EED。

[0011] 这种稳定剂也可作为无机稳定剂，例如铜基稳定剂。可提及的这种无机稳定剂的实例包括卤化铜和醋酸铜。顺便提一句，还可任选地考虑其它金属例如银，但是它们的效果不如铜。这些铜基化合物通常与碱金属卤化物、尤其是卤化钾组合。

[0012] 当所述结构必须在热空气中、尤其是在大于或等于 100–120℃ 的温度下具有改善的长期耐热性时，更特别优选使用这些无机稳定剂，因为它们倾向于防止聚合物链的断裂。

[0013] 随着发动机罩下的温度增加，变得必需使用这样的无机稳定剂以使部件对于热空气的侵袭具有延长的抗老化性（车辆的使用期限）。

[0014] 不幸的是，当由用无机稳定剂稳定的这些结构组成的部件与生物质燃料最尤其是生物柴油例如基于得自大豆油（SME 或者大豆油甲酯）的酯的生物柴油接触时，所述部件在抗老化性方面具有缺点，当“生物”物种，即非化石来源的物种（酯）在该生物质燃料中的比例高并且当所述生物质燃料的温度高，通常大于或等于 120℃ 时，这些缺点更严重。这是因为如下事实：这些生物质燃料经历了或多或少的实质性分解，导致产生不可忽略的含量的过氧化物，记为 PON 大于 50 或者甚至 200 或更高，其中 PON 是过氧化值。这些过氧化物在铜的作用下容易分解为自由基，并且在其它金属的作用下以较少的程度分解为自由基。这些自由基可以由此侵蚀聚合物并导致其化学降解和其机械强度性能的损失，并因此导致所述结构的瓦解。

[0015] 因此，有利的是寻找具有双重品质的结构，即抗热老化性（例如与热空气接触的抗热老化性）非常好且同时在与腐蚀性流体（或者容易随时间而变得具有腐蚀性的流体）例如生物质燃料接触时具有非常好的抗老化性的结构。

[0016] 因此本发明旨在解决该问题并克服上述缺点。

发明内容

[0017] 本发明涉及多层结构，其包含至少如下两层：

[0018] - 用于与流体接触的称作内层的层，其由包含至少一种聚合物且不含任何铜的组合物构成，和

[0019] - 用于与空气接触的称作外层的层，其由包含至少一种聚合物和至少一种铜基稳定剂的组合物构成。

[0020] 这两层在结构中的组合可改善所期望的效果即抗热老化性和耐过氧化的生物质燃料性中的每一种。

[0021] 有利地，内层和外层显示出良好的粘附力，使得可避免所述层之间的剥离现象，特别是随着时间所述层之间的剥离现象。为了避免该现象，对内层和外层的组合物进行仔细选择，或者插入适当粘合剂的层。

[0022] 结构的成分

[0023] 术语“铜基稳定剂”是指包含至少一个铜原子、尤其是离子或可电离形式例如络合物形式的化合物。

[0024] 优选地，内层的组合物也不包括任何其它的过渡金属。

[0025] 更加优选地，不含有任何铜基稳定剂和任选的任何其它过渡金属的内层的组合物另一方面可包含至少一种有机稳定剂。

[0026] 术语“有机稳定剂”是指不含有任何金属原子且基本上由碳原子和氢原子以及可能的氧原子、氮原子、硫原子和磷原子组成的化合物。该有机稳定剂可尤其改善聚合物的热稳定性。

[0027] 用在内层和外层的组合物中的聚合物可相同或不同。优选地，使用的聚合物为热塑性聚合物。

[0028] 本发明更具体地涉及基于聚酰胺的多层结构，即其中在内层和外层中的至少一层的组合物中使用的聚合物是聚酰胺或聚酰胺混合物的结构。

[0029] 有利地，构成所述结构的这些层的组合物主要包含聚酰胺或者聚酰胺的混合物。

[0030] 优选地，本发明涉及多层结构，其包括：

[0031] - 内层，其由主要包含至少一种聚酰胺且不含任何铜并优选具有至少一种有机稳定剂的组合物构成，和

[0032] - 外层，其由主要包含至少一种聚酰胺和至少一种铜基稳定剂的组合物构成。

[0033] 可考虑包含基于除聚酰胺之外的聚合物的外层和基于除聚酰胺之外的聚合物的内层（具有不含铜的稳定性）的多层结构。

[0034] 通过上述说明，尤其可展望（envisage）两层结构，例如管，其由以下两层构成：

[0035] - 包含 PA11 和铜基稳定剂的层，和

[0036] - 包含聚丙烯以及任选的有机稳定剂的层。

[0037] 也可展望由两层的 PVDF 形成的两层结构，这两层之一的组合物包含铜基稳定剂，另一层的组合物不含有任何铜。

[0038] 内层和外层优选主要由聚酰胺或者聚酰胺的混合物构成。

[0039] 主要的聚合物因此可占构成内层和外层中的至少一层的组合物总重量的至少 50 重量%。

[0040] 让我们来定义我们所说的术语“聚酰胺”的含义。

[0041] 根据本专利申请，术语“聚酰胺”（也记为 PA）是指：

[0042] - 均聚物，

[0043] - 基于不同酰胺单元的共聚物或共聚酰胺，例如具有得自内酰胺 -6 和内酰胺 -12 的酰胺单元的共聚酰胺 6/12，

[0044] - 聚酰胺合金，只要聚酰胺是主要成份。

[0045] 广义上还存在一类共聚酰胺，其虽然不是优选的但也落在本发明的范围内。它们是不仅包含酰胺单元（其将是主要的，因而有了它们在广义上应该被认为是共聚酰胺的事实），还包含非酰胺性质的单元。最知名的实例是聚醚 - 嵌段 - 酰胺（记为 PEBA）和它们的变型共聚酰胺 - 酯 - 醚、共聚酰胺 - 醚和共聚酰胺 - 酯。其中，将提及其中聚酰胺单元与 PA12 的聚酰胺单元一样的 PEBA-12 和其中聚酰胺单元与 PA6. 12 的聚酰胺单元一样的 PEBA-6. 12。

[0046] 均聚酰胺、共聚酰胺和合金还通过它们的每个氮原子的碳原子数来区分。

[0047] 高碳聚酰胺是相对于氮原子 (N) 具有高含量的碳原子 (C) 的聚酰胺。在聚酰胺中，氮原子与酰胺基团 (-CO-NH-) 一样多。高碳聚酰胺是具有至少约 9 个碳原子 / 氮原子的聚酰胺，例如聚酰胺 -9、聚酰胺 -12、聚酰胺 -11、聚酰胺 -10. 10 (PA 10. 10)、共聚酰胺 12/10. T、共聚酰胺 11/10. T、聚酰胺 -12. T 和聚酰胺 -6. 12 (PA 6. 12)。T 表示对苯二甲酸。

[0048] 高碳聚酰胺是非常柔韧和非常坚韧的（特别是在冷冲击、热空气中的老化和对氯化锌的耐受性方面）。这类聚酰胺的主要组合物（compositions）有利地用作多层结构的外层，有时也用作多层结构的内层。

[0049] 聚酰胺-11 和聚酰胺-12 是在固态和熔融态下性质非常相似的两种聚酰胺。它们是非常柔韧的，因此特别适合作为柔性和韧性的聚酰胺。在很多情况下，总有一种可使用。然而，应注意聚酰胺-11 具有比聚酰胺-12 优越的性能，尤其是在耐冷冲击性和在升高的温度下的机械强度方面（例如热爆破强度）。因此，它被优选用于特别极端的情况。此外，聚酰胺-11 具有作为生物聚合物的优点，因为它来源于植物原料，因而是可再生的。

[0050] 低碳聚酰胺是相对于氮原子（N）具有低含量的碳原子（C）的聚酰胺。它们是每个氮原子的碳原子数小于约 9 个的聚酰胺，例如聚酰胺-6、聚酰胺-6.6、聚酰胺-4.6、共聚酰胺-6.T/6.6、共聚酰胺-6.I/6.6、共聚酰胺-6.T/6.1/6.6 和聚酰胺 9.T。I 表示间苯二甲酸。

[0051] 相反，基于低碳聚酰胺的组合物更脆，但对于燃料有阻挡性能，即其对于燃料的渗透性非常低。因此它可有利地作为多层结构的中间层或者甚至是内层。

[0052] 在标准 ISO 1874-1:1992 “Plastics-polyamide(PA)materials for moulding and extrusion-Part 1:Designation”中，尤其在第 3 页（表 1 和 2）描述了用于限定聚酰胺的命名法，该命名法对于本领域技术人员是公知的。

[0053] 对于 PA-X.Y 型均聚酰胺，X 表示从二胺获得的单元且 Y 表示从二酸获得的单元，每个氮原子的碳原子数是存在于得自二胺 X 的单元和得自二酸 Y 的单元中的碳原子的平均数。因此，PA6.12 是含有 9 个碳原子 / 氮原子的 PA，换言之是 C9PA。PA6.13 是 C9.5。PA-12.T 是 C10，T（即对苯二酸）是 C8。

[0054] 对于共聚酰胺，根据相同原理计算每个氮原子的平均碳原子数。该计算基于各种酰胺单元的摩尔比例进行。因此，coPA-6.T/6.6 60/40 摩尔 % 是 $C6.6 : 60\% \times (6+8)/2 + 40\% \times (6+6)/2 = 6.6$ 。在含有非酰胺类的单元的共聚酰胺的情况下，该计算仅基于酰胺单元的比例进行。因此，例如，与 PA12 相同，作为酰胺单元 12 和醚单元的嵌段共聚物的 PEBA-12 中每个氮原子的平均碳原子数是 12；对于 PEBA-6.12，其与 PA6.12 一样为 9。

[0055] 在混合物或者合金的情况下，仅基于由聚酰胺组成的部分进行每个氮原子的平均碳原子数的计算。例如，具有 67 质量份的 PA12（每个氮原子有 12 个碳原子）、33 质量份的 PA6（每个氮原子有 6 个碳原子）的组合物将是含有 10 个碳原子 / 氮原子的聚酰胺组合物，换言之为 C10。该计算如下： $12 \times 67 / (67+33) + 6 \times 33 / (67+33)$ 。对于相似但还包含 40 份不是聚酰胺的 EPR 抗冲改性剂的组合物，每个氮原子的平均碳原子数将也为 10。

[0056] 优选地，内层和外层中的至少一层的组合物中的主要聚合物（其通常对应于形成连续相的聚合物，该连续相也称作基体）为高碳聚酰胺或者聚酰胺的混合物，即，其中每个氮原子的平均碳原子数至少为 7.5，优选至少为 9，且甚至更优选至少为 10 的聚酰胺。

[0057] 术语“聚酰胺的混合物”是指至少两种相应于上述“聚酰胺”的定义的聚合物的混合物。

[0058] 更具体地说，聚酰胺选自 PA11、PA12、PA10.10、PA10.12、PA6.18、PA10.T、PA12/10.T 和 PA11/10.T 以及它们的混合物。

[0059] 选择聚酰胺或者聚酰胺的混合物以耐受热的生物质燃料,尤其是基于醇的生物燃料 (biofuels)。

[0060] 优选选择足以是半结晶的聚酰胺或者聚酰胺的混合物,即相对于组合物中聚酰胺的质量分数,其熔融热大于或等于 25J/g(由 DSC :示差扫描量热法测量)。

[0061] 根据标准 ISO 11357 测量存在于根据本发明的组合物中的聚酰胺的熔融热。因而,使聚酰胺经历 20°C /min 的第一次加热升高到 280°C 的温度,然后以 20°C /min 冷却降至 20°C 的温度,然后经历 20°C /min 的第二次加热升高到 280°C 的温度,在所述第二次加热期间测量熔融热。

[0062] 优选地,聚酰胺或者聚酰胺的混合物应该能够在高的工作温度下使用。优选地,聚酰胺的熔点大于或者等于 170°C。

[0063] 存在于外层中的铜基稳定剂可选自氯化亚铜、氯化铜、溴化亚铜、溴化铜、碘化亚铜、碘化铜、醋酸亚铜和醋酸铜。可提及与铜基稳定剂组合的其它金属如银的卤化物和醋酸盐。这些铜基化合物通常与碱金属卤化物组合。众所周知的实例是 CuI 和 KI 的混合物,其中 CuI/KI 的比通常在 1:5 与 1:15 之间。这种稳定剂的实例为 Ciba 公司的 Polyadd P201。

[0064] 关于铜基稳定剂的进一步细节可在专利 US 2705227 中找到。近来,出现了铜基稳定剂例如络合的铜,如来自 Brueggemann 公司的 Bruggolen H3336、H3337 和 H3373。

[0065] 有利地,铜基稳定剂选自卤化铜、醋酸铜、卤化铜或醋酸铜与至少一种碱金属卤化物的混合物、以及它们的混合物,优选碘化铜和碘化钾 (CuI/KI) 的混合物。

[0066] 优选地,铜基稳定剂以相对于所述组合物总重量的 0.05 重量%与 1.5 重量%之间的含量存在于构成所述结构的外层的组合物中。

[0067] 应指出,以上段落以及本说明书的其它部分中所用的术语“在...之间”应该理解为包括所提及的端值中的每一个。

[0068] 内层不应该含有任何铜基稳定剂。

[0069] 内层可不含有有机稳定剂,尤其是当构成内层的聚合物具有充分的耐受性或本质上非常稳定时更是如此。如果内层的聚合物具有稳定性问题,例如上面概述的那些稳定性问题,则需要有机稳定剂。

[0070] 存在于内层中的有机稳定剂可选自但不限于以下列表:

[0071] 一酚类抗氧化剂,例如 Ciba 公司的 Irganox 245、Irganox 1010 和 Irganox 1098; Ciba 公司的 Irganox MD1024;Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25,

[0072] 一磷基稳定剂,例如亚磷酸酯,如 Ciba 公司的 Irgafos 168,

[0073] 一 UV 吸收剂,例如 Ciba 公司的 Tinuvin 312,

[0074] 一 HALS,如上所述,

[0075] 一胺类稳定剂,例如 Crompton 公司的 Naugard 445,或者受阻胺类稳定剂,如 Ciba 公司的 Tinuvin 770,

[0076] 一多官能稳定剂,如 Clariant 公司的 Nylostab S-EED。

[0077] 显然可展望这些有机稳定剂中的两种或多种的混合物。

[0078] 优选地,有机稳定剂以相对于所述组合物总重量的 0.3 重量%与 3 重量%之间的含量存在于构成所述结构的内层的组合物的聚合物中。

[0079] 内层和外层中的至少一层的组合物可包含最高达所述组合物总重量的 30 重量%

的抗冲改性剂。

[0080] 抗冲改性剂有利地由根据标准 ISO 178 测量的挠曲模量小于 100MPa, 且 Tg 小于 0℃ 的聚合物组成。

[0081] 优选地, 抗冲改性剂由一种或多种聚烯烃组成, 这些聚烯烃中的一些或者全部具有选自羧酸、羧酸酐和环氧官能团的官能团。最具体地说, 聚烯烃可选自弹性体性质的乙烯和丙烯的共聚物 (EPR)、弹性体性质的三元乙丙橡胶 (EPDM) 和乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物。

[0082] 内层和外层中的至少一层的组合物且优选内层的组合物包含最高占所述组合物总重量的 50 重量% 的半结晶聚烯烃或者聚烯烃的混合物, 根据标准 ISO 178 测量, 所述半结晶聚烯烃或者聚烯烃的混合物的挠曲模量大于 300MPa 且有利地大于 800MPa。

[0083] 所述硬质半结晶聚烯烃中的一些或全部、或者所述硬质聚烯烃的混合物中的一些或者全部可具有选自如下的官能团: 羧酸、羧酸酐和环氧官能团。优选地, 半结晶聚烯烃或者聚烯烃的混合物选自高密度聚乙烯、以及均聚或者少量共聚的聚丙烯。

[0084] 外层和内层的组合物还可包含常用的添加剂, 例如增塑剂、染料、颜料、光学增亮剂、成核剂、抗静电填料如炭黑或者碳纳米管。

[0085] 包含具有抗静电性的内层的多层结构可具有额外的优点, 尤其是在某些国家如美国的法规下。

[0086] 结构的种类

[0087] 在本发明的一个有利的形式中, 该结构可包含至少一个具有阻挡性能的层, 即所述层对于机动车流体尤其是燃料的渗透性非常低。

[0088] 因而根据第一种实施方式, 阻挡层可由主要包含至少一种选自含氟聚合物和乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 的聚合物的组合物构成。

[0089] 有利地, 含氟聚合物选自聚偏二氟乙烯 (PVDF), 乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE), 和乙烯、四氟乙烯及六氟乙烯的共聚物 (EFEP-C)。可将该含氟聚合物官能化。尤其可使用酞-官能化的 PVDF。

[0090] 优选地, 阻挡层由主要包含 EVOH 共聚物的组合物构成。

[0091] 根据第二种实施方式, 机动车流体阻挡层可由主要包含至少一种如下聚酰胺的组合物构成, 该聚酰胺选自: 低碳结晶聚酰胺, 该低碳结晶聚酰胺优选带有芳香族单元; 和聚烯烃与至少一种低碳聚酰胺的合金, 该低碳聚酰胺优选带有芳香族单元。

[0092] 在更具体优选的变型中, 阻挡层由主要包含至少一种低碳聚酰胺和任选的包含芳香族单元的聚酰胺的组合物构成, 所述低碳聚酰胺中每个氮原子的平均碳原子数小于 9, 优选小于 8.5, 且更优选小于 7.5。

[0093] 任选地高度结晶的、任选地基于芳香族单元的低碳聚酰胺是可具有最有利的阻挡性能的材料。这是因为聚酰胺的碳含量越低并且它们的芳香族单元含量越高, 则它们更加起到阻挡物的作用。

[0094] 如果要运输或者存储的流体是由大分子组成的燃料如柴油和生物柴油 (标准柴油和脂肪酸酯的混合物), 则基于高碳聚酰胺的材料完全具有充分的阻挡性能, 也就是说它们对于流体的渗透性非常低。

[0095] 因此, 对于该情况, 根据本发明的两层结构可仅由内层和外层这两层形成。

[0096] 因此根据本发明的结构由以下层构成：

[0097] 一称为内层的层，其由包含高碳聚酰胺和有机稳定剂的组合物构成，和

[0098] 一称为外层的层，其包含含有高碳聚酰胺和铜基稳定剂的组合物。

[0099] 高碳聚酰胺可为例如 PA12。

[0100] 如果燃料或者流体（其将在多层结构中运输或存储）含有小分子例如燃料和生物燃料（标准燃料和醇的混合物），则阻挡材料的存在是必需的。

[0101] 在本发明的一个变型中，机动车流体－阻挡层可由称为内层的层形成。

[0102] 根据该变型，内层的组合物由如上定义的含氟聚合物形成，该含氟聚合物例如为四氟乙烯和六氟丙烯 EFEP-C（结构 4，附录（appendix）1）或者聚偏二氟乙烯 PVDF：可不必向该组合物中添加有机稳定剂以提高其抗老化性，因为这些聚合物中的一些它们本身就具有充足的抗老化性。

[0103] 在本发明的另一有利形式中，该结构还可包含布置于内层和外层之间的至少一个粘合剂层。

[0104] 具体地说，当必须使基于高碳聚酰胺的层与基于低碳聚酰胺或基于 EVOH 的层粘结时，则粘合剂层有利地由选自以下的组合物构成：共聚酰胺 6/12（一种富含单元 6，另一种富含单元 12）的混合物；官能化聚烯烃；和几种聚酰胺与官能化聚烯烃的混合物。

[0105] 因此粘合剂可包含单独的一种或多种聚酰胺、共聚酰胺、接枝聚丙烯；包含一种或多种聚酰胺、共聚酰胺、接枝聚丙烯的混合物；或者包含一种或多种聚酰胺、共聚酰胺、接枝聚丙烯与添加剂的混合物。

[0106] 可特别参考实施例中给出的粘合剂组合物的实例。

[0107] 根据该最后的实施例，该结构可由三层构成，其具有：外层：包含铜基稳定剂的高碳聚酰胺的韧性层；中间粘合剂层；和内层：聚酰胺阻挡层，其中每个氮原子的平均碳原子数小于 9，其可含有有机稳定剂。根据一个优选实施方式，该阻挡聚酰胺具有芳香族单元。

[0108] 如果阻挡聚酰胺与高度结晶的聚烯烃组合，则阻挡效果进一步增强，特别在生物燃料（尤其是生物燃料）含有高含量的乙醇的情况下。具体地说，这种基于极性聚合物例如脂肪族低碳均聚酰胺和高度结晶的但为非极性的聚合物例如高密度聚乙烯（HDPE）或均聚丙烯的组合物特别适于提供非极性碳氢化合物和极性醇的混合物（如生物燃料）的阻挡物。具有芳香族单元且优选碳含量低的聚酰胺显然也可认为是阻挡聚酰胺。

[0109] 当 EVOH 层用作阻挡层时，一个或多个粘合剂层可能也是必需的。

[0110] 如果将 EVOH 层插入在阻挡聚酰胺内层和中间粘合剂层之间，则获得对于流体的渗透性非常低的结构。EVOH 的乙烯醇单元含量越高且乙烯单元的含量越低，则对生物燃料的阻挡效果（对于包含醇，尤其是乙醇的燃料）越发显著。例如，含有 24% 乙烯的 EVOH 将比含有 44% 乙烯的 EVOH 更有效。而且，富含乙烯醇单元且缺少乙烯单元的 EVOH 对于生物燃料的耐受性将随着这些生物燃料的温度的升高而成比例地提高。

[0111] 因此，可区分含有四个层的结构和含有以高碳聚酰胺作为外层的对称的五个层的结构。所述含有五个层的结构具有更大的冲击强度、耐 ZnCl_2 性和耐过氧化物性。

[0112] 根据另一实施方式，该结构在内层和外层之间可包括以下相继的层中的至少一个：

[0113] 一任选的布置于内层上的第一粘合剂层，

- [0114] 一至少一个中间层,和
- [0115] 一任选的布置于中间层和外层之间的第二粘合剂层。
- [0116] 根据另一实施方式,每个中间层可包含:
- [0117] 一胶粘剂或粘合剂组合物,
- [0118] 一或者阻挡材料,其可选自:
- [0119] 一基于单独的乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH)、低碳聚酰胺、高 T_g (80-200°C) 的无定形聚酰胺 (例如 coPA6. I, I 是对苯二甲酸)、半结晶聚邻苯二甲酰胺的组合物,基于上述各物质的混合物的组合物;或者其基于官能化或非官能化的烯烃、增塑剂、抗冲改性剂、稳定剂和其它添加剂、或如上定义的聚酰胺 A 的组合物。
- [0120] 一或者基于用酐或可与胺或者酸链末端反应的其它官能团官能化的聚合物的组合物,例如含氟聚合物,如官能化的聚偏二氟乙烯 (PVDF)、官能化的乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、官能化的乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (EFEP)、官能化的聚苯硫醚 (PPS) 或者官能化的聚苯二甲酸丁二醇酯 (PBN)。
- [0121] 术语“官能化的”是指存在可与构成另一层的聚合物的链末端反应的活性官能团。
- [0122] 根据另一实施方式,该结构的每一层的连续相可由聚酰胺组成。
- [0123] 为确保多层结构的物理完整性并避免诸如在接合处泄漏的问题,各层的组合物,尤其是粘合剂的组合物优选为使得在将该结构在 80°C 下浸入生物柴油 B30 中 200 小时之后剥离力 (界面的最弱点) 至少为 20N/cm (以 90° 角、50mm/min 进行剥离)。
- [0124] 根据本发明的结构的内层和外层的厚度可在 50 与 950 μm 之间,包括端值。
- [0125] 上述结构可为管、容器、膜或者板的形式,优选为管的形式。
- [0126] 本发明还涉及上述结构在运输或存储流体尤其是存在于车辆和其它运转工具 (locomotion means) 中的流体方面的用途。
- [0127] 目标流体可为极性和 / 或非极性流体并且可特别选自油、制动液、尿素溶液、基于二醇的冷却液、以及燃料尤其是生物质燃料。
- [0128] 在这些生物质燃料中,可提及燃料和醇的混合物,最尤其是作为柴油和植物来源的酯的混合物的生物燃料。可提及油菜籽油 (称为 RME) 和大豆油 (称为 SME)。
- [0129] 本申请通过以下条目实现:
- [0130] 1. 包含至少如下两层的多层结构:
- [0131] - 用于与流体接触的称作内层的层,其由主要包含至少一种聚酰胺和至少一种有机稳定剂且不含任何铜的组合物构成,和
- [0132] - 用于与空气接触的称作外层的层,其由主要包含至少一种聚酰胺和至少一种铜基稳定剂的组合物构成。
- [0133] 2. 条目 1 的结构,特征在于所述内层的组合物也不包含任何其它过渡金属。
- [0134] 3. 条目 1 或 2 的结构,特征在于所述构成外层的组合物主要包含至少一种高碳聚酰胺,该高碳聚酰胺的每个氮原子的平均碳原子数至少为 9 且优选至少为 10。
- [0135] 4. 条目 3 的结构,特征在于所述聚酰胺选自 PA11、PA12、PA10. 10、PA10. 12、PA6. 18、PA10. T、coPA12/10. T 和 coPA11/10. T、以及它们的混合物。
- [0136] 5. 前述条目中任一项的结构,特征在于所述铜基稳定剂选自卤化铜、醋酸铜、卤化铜或醋酸铜与至少一种碱金属卤化物的混合物、以及它们的混合物,优选碘化铜和碘化钾

的混合物 (CuI/KI)。

[0137] 6. 前述条目中任一项的结构,特征在于所述有机稳定剂选自酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、亚磷酸酯类稳定剂、HALS 和 UV 吸收剂、以及它们的混合物。

[0138] 7. 前述条目中任一项的结构,特征在于其还包含至少一个机动车流体阻挡层、尤其是燃料阻挡层,该机动车流体阻挡层和该燃料阻挡层由包含选自 EVOH 共聚物、聚酰胺、或聚酰胺混合物的至少一种聚合物的组合物构成,所述聚酰胺为其中每个氮原子的平均碳原子数小于 9 且优选包含芳香族单元的低碳聚酰胺。

[0139] 8. 前述条目中任一项的结构,特征在于其还包含至少一个由如下组合物构成的粘合剂层,所述组合物选自:共聚酰胺 6/12 的混合物、官能化聚烯烃、以及一种或多种聚酰胺与官能化聚烯烃的混合物。

[0140] 9. 前述条目中任一项的结构,特征在于存在于构成所述各层的组合物中的主要聚酰胺的熔融热大于或等于 25J/g (DSC)。

[0141] 10. 前述条目中任一项的结构,特征在于存在于构成所述各层的组合物中的主要聚酰胺的熔点大于或等于 170°C。

[0142] 11. 条目 1-6 和 9-10 中任一项的结构,特征在于所述结构由如下层组成:

[0143] - 称作内层的层,其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 9 的高碳聚酰胺和有机稳定剂的组合物构成,和

[0144] - 称作外层的层,其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 9 的高碳聚酰胺和铜基稳定剂的组合物构成。

[0145] 12. 条目 1-6 和 8-10 中任一项的结构,特征在于所述结构由如下层组成:

[0146] - 称作内层的层,其由包含至少一种具有芳香族单元的聚酰胺和有机稳定剂的组合物构成,

[0147] - 条目 8 中所述的中间粘合剂层,和

[0148] - 称作外层的层,其由包含至少一种每个氮原子的平均碳原子数至少为 9 的高碳聚酰胺和铜基稳定剂的组合物构成。

[0149] 13. 前述条目中任一项的结构,特征在于其为管、容器、膜或板的形式,优选为管的形式。

[0150] 14. 条目 1-13 中任一项的结构在运输或存储流体尤其是存在于车辆中的流体中的用途。

[0151] 15. 条目 14 所述的用途,特征在于所述流体选自油、制动液、尿素溶液、基于二醇的冷却液、燃料优选生物质燃料且甚至更优选生物柴油。

[0152] 以下实施例用于说明本发明,但本质上不是限制性的。

实施例

[0153] I/ 组合物的实施例

[0154] 下面给出了与根据本发明的多层结构相容并且用于多层类型的实施例中的层的组合物的实施例。

[0155] 所述组合物通常通过作为本领域技术人员已知的技术的挤出配混制备。可有变形,例如“干混”技术。实施例的热塑性组合物是在同向旋转啮合双螺杆挤出机(如 40mm

Werner&Pfleiderer Super-Compounder) 中通过配混技术以 70 千克 / 小时的生产率和 300rpm 的速度制造的。机器的温度取决于所考虑的聚合物的类型。小心确保组合物的所有聚合物已经被机器熔融,即机器的温度充分高于组合物中熔点最高的聚合物的熔点。

[0156] 对于含有 PA11、PA12、PA6、PA610、PA612、PA614、MXD6、EVOH、PVDF 或 amPASA 的组合物,通过将挤出机的加热区段的温度设置在 270℃ 而进行共混。

[0157] 对于基于 PA1210T 或 ETFE 的组合物,该过程应该在 280℃ 下进行。

[0158] 对于基于 PPA 或 PPAa 的组合物,该过程应该在 310℃ 下进行。

[0159] 对于基于 PPAb 的组合物,该过程应该在 320℃ 下进行。

[0160] PA1210T-Cu表示 coPA12/10. T,即具有 50 摩尔%的 10. T 的共聚酰胺 12,10. T 对应于 C10 线型二胺且 T 对应于对苯二甲酸,该共聚物的 Mn 是 20 000,用 0.5% 的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)稳定该共聚物。该稳定剂由 10% 的碘化铜、80% 的碘化钾和 10% 的硬脂酸锌组成。

[0161] PA11Cu表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5% 的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺(benzyl butyl sulfonamide))、6% 的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯 / 丙烯酸乙酯 / 酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)、和 0.5% 的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0162] PA11Impact表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 20% 的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯 / 丙烯酸乙酯 / 酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)、和 0.5% 的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0163] PA11Ccu表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5% 的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6% 的质量比为 79/18/3 的乙烯 / 丙烯酸丁酯 / 酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 5)、和 0.5% 的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0164] PA11CTL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5% 的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6% 的质量比为 79/18/3 的乙烯 / 丙烯酸丁酯 / 酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 5)、和 1.2% 的有机稳定剂(其由 0.8% 的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2% 的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2% 的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)。

[0165] PA11ImpactTL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 20% 的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯 / 丙烯酸乙酯 / 酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)、和 1.2% 的有机稳定剂(其由 0.8% 的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2% 的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2% 的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)。

[0166] PA12-Cu表示基于 Mn(数均分子量)为 35 000 的聚酰胺 12 的组合物,该组合物含有 6% 的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6% 的酞 - 官能化的 EPR Exxelor VA1801(来自 Exxon)、和 0.5% 的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0167] PA11CuB表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 7% 的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、和 0.5% 的 Bruggemann 公司的无机类稳定剂

Bruggolen H3373。

[0168] PA11CuBH表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 7%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、和 0.5%的 Bruggemann 公司的无机类稳定剂 Bruggolen H3337。

[0169] PA11BCu表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6%的官能化 EPR Exxelor VA1801(来自 Exxon)、和 0.5%的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0170] PA1010Cu表示基于 Mn(数均分子量)为 33 000 的聚酰胺 10.10 的组合物,该组合物含有 10.5%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、12%的酞-官能化的 EPR Exxelor VA1801(来自 Exxon)、和 0.5%的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0171] PPAd表示基于聚邻苯二甲酰胺的组合物,该组合物含有 BASF 公司的 Ultramid TKR4351 型共聚酰胺 6.T/6、25%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)、和 0.5%的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。

[0172] PA11-TL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6%的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯/丙烯酸乙酯/酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)、和 1.2%的由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成的有机稳定剂。

[0173] PA12-TL表示基于 Mn(数均分子量)为 35 000 的聚酰胺 12 的组合物,该组合物含有 6%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6%的酞-官能化的 EPR Exxelor VA1801(来自 Exxon)、和 1.2%的由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成的有机稳定剂。该组合物的熔点为 175℃。

[0174] PA1210T-TL表示 coPA11/10.T,即具有 50 摩尔%的 10.T 的共聚酰胺 11,10.T 对应于线型 C₁₀二胺且 T 对应于对苯二甲酸,该共聚物的 Mn 是 20 000,用 1.2%的有机稳定剂来稳定该共聚物,该有机稳定剂由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成。

[0175] PA11CTL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 5%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、6%的质量比为 79/18/3 的乙烯/丙烯酸丁酯/酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 5)、和 1.2%的有机稳定剂(其由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)。

[0176] PA11Impact-TL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 20%的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯/丙烯酸乙酯/酞型抗冲改性剂(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)、和 1.2%的由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成的有机稳定剂。

[0177] PA11CondTL表示基于 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11 的组合物,该组合物含有 7%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、15%的官能化 EPR Exxelor VA1801(来自 Exxon)、18%的 3M 公司的 Ensaco 250 型炭黑、和 0.5%的 Ciba 公司的 Irganox 1010 型苯酚稳定剂。

[0178] PA60yE表示由以下物质构成的合金:由 Mn 为 18 000 的聚酰胺 6(例如 BASF 公司的 Ultramid B3)和 25%的密度为 0.96 且熔体流动指数为 0.3(在 190℃、2.16kg 下)的 hdPE(高密度聚乙烯)构成的基体、10%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)、8%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、和 1.2%的有机稳定剂,总量为 100%,其中该有机稳定剂由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成。

[0179] PA6a表示基于 Mn(数均分子量)为 28 000 的聚酰胺 6 的组合物,该组合物含有 10%的增塑剂 BBSA(苄基丁基磺酰胺)、12%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)、和 1.2%的由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成的有机稳定剂。

[0180] PA6p1表示基于 Mn(数均分子量)为 18 000 的聚酰胺 6 的组合物,该组合物含有 12%的增塑剂 BBSA、和 1.2%的由 0.8%的苯酚(Great Lakes 公司的 Lowinox 44B25)、0.2%的亚磷酸酯(Ciba 公司的 Irgafos 168)、和 0.2%的 UV 稳定剂(Ciba 公司的 Tinuvin 312)组成的有机稳定剂。该组合物的熔点是 215℃。

[0181] PPAb表示基于聚邻苯二甲酰胺的组合物,该组合物含有 BASF 公司的 Ultramid TKR4351 型共聚酰胺 6. T/6、25%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)、和 1.2%的有机稳定剂(其由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)。

[0182] PPAa表示 Solvay 公司的 coPA6. T/6. I/6.6 型的基于聚邻苯二甲酰胺的组合物 Amodel EXT1800。

[0183] PA60y表示由以下物质构成的合金:由 Mn 为 18 000 的聚酰胺 6(例如 BASF 公司的 Ultramid B3)和 30%的密度为 0.96 且熔体流动指数为 0.3(在 190℃、2.16kg 下)的 hdPE(高密度聚乙烯)构成的基体、7%的通过用 1%马来酸酐接枝而官能化的熔体流动指数为 1(在 190℃、2.16kg 下)的 hdPE、1.2%的有机稳定剂(由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成),总量为 100%。

[0184] PPA0yTL表示由以下物质构成的合金:由 BASF 公司的 Ultramid TKR 4351 即共聚酰胺 6. T/6 型的聚邻苯二甲酰胺和 20%的密度为 0.96 且熔体流动指数为 0.3(在 190℃、2.16kg 下)的 hdPE(高密度聚乙烯)构成的基体、15%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)、和 1.2%的有机稳定剂(其由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)。

[0185] PVDFf表示基于用 0.5 质量%的比例的马来酸酐官能化的 MFI 为 5(在 235℃、5kg 下)的 PVDF 的组合物。

[0186] ETFE表示来自基于 Daikin 公司的名为 EP7000 的 ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)的组合物。该组合物的熔点是 255℃。

[0187] EVOH表示乙烯-乙烯醇共聚物,例如 Nippon Gosei 公司的 Soarnol DC3203F。

[0188] EVOH24表示乙烯-乙烯醇共聚物,例如 Kuraray 公司的 EVAL M100B,其含有 24 摩尔%的乙烯,熔点为 195℃,且根据 ISO1133 在 210℃下的 MFR(熔体流动速率)为 2.2g/10min。

[0189] EVOH100表示由 Eval 公司制造的名为 Eval M100B 的乙烯-乙烯醇共聚物,其含有 24%的的乙烯共聚单体。该组合物的熔点是 194℃。

[0190] EVOHim表示基于 EVOH 和官能化 EPR 抗冲改性剂 Exxelor VA1803(来自 Exxon)的组合物。

[0191] EFEP-C表示来自 Daikin 公司的名为 RP5000AS 的基于 EFEP(乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯共聚物)的抗静电组合物。该组合物的熔点是 195℃。

[0192] amPASAA表示共聚酰胺 coPA6. I/6. T 型的基于聚邻苯二甲酰胺的组合物,其含有 70 质量%的单元 6. I、和 25%的官能化 EPR Exxelor VA1803(来自 Exxon)和 0.5%的 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的稳定剂(来自 Ciba)。该无定形组合物的玻璃化转变温度是 115℃。

[0193] 粘合剂:

[0194]

粘合剂 1	PA6. 10+18% PA6+18% PA12+10% coPE/EA/MAH Lotader+stab1 1%
粘合剂 2	PA6. 12+18% PA6+18% PA12+10% coPE/EA/MAH Lotader+stab11%
粘合剂 3	PA6. 14+18% PA6+18% PA12+10% coPE/EA/MAH Lotader+stab1 1%
粘合剂 4	PA6. 10+18% PA6+18% PA12+10% coPE/EA/MAH Lotader+StabCu 0.7%
粘合剂 5	PA6. 12+18% PA6+18% PA12+10% EPR1+StabCu 0.7%
粘合剂 6	28% PA6. 10+18% PA6+18% PA12+10% hdPEf+25% hdPE+stab1 1%
粘合剂 7	12% PA6. 10+24% PA6+10% coPE/EA/MAH(Lotader)+45% PA11+8%增塑剂+1% stab 1
粘合剂 8	12% PA6. 10+24% PA6+10% coPE/EA/MAH(Lotader)+45% PA12+8%增塑剂+1% stab 1
粘合剂 9	12% PA6. 10+41% PA6f+10% coPE/EA/MAH(Lotader)+24% PA12+12%增塑剂+1% stab 1
粘合剂 10	12% PA6. 12+41% PA6f+10% coPE/EA/MAH(Lotader)+24% PA12+12%增塑剂+1% stab 1
粘合剂 11	12% PA6. 12+41.3% PA6f+10% EPR1+24% PA12+12%增塑剂+0.7% Stab Cu
粘合剂 12	45% PA6. 12+18% PPA+10% EPR1+18% PA12+8%增塑剂+1% Stab 1

[0195] 其中:

[0196] PA6.10表示 Mn(数均分子量)为 30 000 且相对于 COOH 链末端具有过量的胺 NH₂ 链末端的聚酰胺 6.10, NH₂链末端的浓度为 45 μeq/g。其熔融热为 61kJ/kg。

[0197] PA6.12表示 Mn(数均分子量)为 29 000 且相对于 COOH 链末端具有过量的胺 NH₂ 链末端的聚酰胺 6.12, NH₂链末端的浓度为 47 μeq/g。其熔融热为 67kJ/kg。

[0198] PA6.14表示 Mn(数均分子量)为 30 000 且相对于 COOH 链末端具有过量的胺 NH₂ 链末端的聚酰胺 6.14, NH₂链末端的浓度为 45 μeq/g。其熔融热为 66kJ/kg。

[0199] PA6表示 Mn(数均分子量)为 28 000 的聚酰胺 6。其熔融热为 68kJ/kg。

[0200] PA12表示 Mn(数均分子量)为 35000 的聚酰胺 12。其熔融热为 56kJ/kg。

[0201] PA11表示 Mn(数均分子量)为 29 000 的聚酰胺 11。其熔点是 190℃且其熔融热为 56kJ/kg。

[0202] PA6f表示 Mn(数均分子量)为 18 000 的聚酰胺 6。该组合物的熔点是 220℃。

[0203] PPA表示 Mn 为 13500 的质量比例为 71% /29%的共聚酰胺 6T/6 型的聚邻苯二甲酰胺,其也由 BASF 公司以商品名 Ultramid TKR4351 出售。其熔点是 295℃且其熔融热为 34kJ/kg。

[0204] coPE/EA/MAH表示用作抗冲改性剂的质量比为 68.5/30/1.5 的乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐共聚物(在 190℃、2.16kg 下 MFI 为 6)。

[0205] EPR1表示用作抗冲改性剂的、来自 Exxon 公司的 Exxellor VA1801 型的、MFI 为 9(在 230℃、10kg 下)的、用与酐官能团反应的基团(以 0.5-1 质量%)官能化的、弹性体性质的丙烯和乙烯的共聚物。

[0206] hdPE表示密度为 0.962、熔点为 136℃、在 190℃和 2.16kg 下 MFI 为 0.6 的高密度聚乙烯。

[0207] hdPEf表示用可与聚酰胺的链末端之一(或其它活性官能团)反应的活性基团官能化的高密度聚乙烯,其密度为 0.960,熔点为 134℃,且在 190℃、2.16kg 下的 MFI 为 2。

[0208] Stab1表示有机稳定剂的混合物,其由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25 和 0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168 组成。

[0209] StabCu表示 Polyadd P201 型的基于碘化铜和碘化钾的无机稳定剂的混合物(来自 Ciba)。

[0210] 增塑剂表示苞基丁基磺酰胺(BBSA)。

[0211] 粘合剂 coPA表示基于 40%的 Mn 为 16 000 的共聚酰胺 6/12(质量比 70/30)和 40%的 Mn 为 16 000 的共聚酰胺 6/12(质量比 70/30)的组合物。

[0212] 粘合剂 PPg表示来自 Mitsui 公司的名为 Admer QF551A 的基于用马来酸酐接枝的 PP(聚丙烯)的组合物。

[0213] 粘合剂 PA610+PA6表示基于 PA610(Mn 为 30 000,并且如别处所定义的那样)和 36%的 PA6(Mn 为 28 000,并且如别处所定义的那样)以及 1.2%的有机稳定剂(由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成)的组合物。

[0214] 粘合剂 PA610+PA12表示基于 PA610(Mn 为 30 000,并且如别处所定义的)和 36%的 PA12(Mn 为 35 000,并且如别处所定义的)以及 1.2%的有机稳定剂(其由 0.8%的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2%的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2%的

Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成) 的组合物。

[0215] 粘合剂 PA6+PA12+ 抗冲改性剂表示基于 40% 的 PA6 (Mn 为 28 000, 并且如别处所定义的那样)、40% 的 PA12 (Mn 为 35000, 并且如别处所定义的那样) 和 20% 的官能化 EPR Exxelor VA1801 (来自 Exxon) 以及 1.2% 的有机稳定剂 (其由 0.8% 的 Great Lakes 公司的苯酚 Lowinox 44B25、0.2% 的 Ciba 公司的亚磷酸酯 Irgafos 168、和 0.2% 的 Ciba 公司的 UV 稳定剂 Tinuvin 312 组成) 的组合物。

[0216] 2/根据本发明的多层结构的实施例

[0217] 实施例为外径为 8mm、内径为 6mm 即厚度为 1mm 的管的形式, 除非另有说明。这些尺寸是机动车领域中的管的尺寸特征。

[0218] 根据用于获得管的标准方法通过挤出或共挤出制造这些管。

[0219] 实施例示于表 1 中。

[0220] 表 1 给出多层管的描述, 包括各层的化学性质、它们的位置以及它们各自的厚度。

[0221] 外层是与空气接触的层, 内层是与流体接触的层, 该流体富含被氧化的物质和 / 或其得自它们的分解物的自由基产物, 这些流体特别是机动车流体, 最特别地是生物质燃料, 甚至更特别地是生物柴油。

[0222] 在实施例之后, 在表 2 中给出了反例, 也称为对比例。

[0223] 表 3 给出了对表 1 中限定的各个管进行实验的结果。下面对所进行的实验进行定义。测试多层管的可解决所述技术问题的如下两个预期性能:

[0224] - 良好的抗氧化老化性和与其组合的

[0225] - 良好的耐过氧化物性

[0226] 然后提供其它有利性能, 例如测量剥离力以评价所述结构的层之间的粘附力, 使多层结构更加能够实现其运输 (或存储) 机动车流体 (特别是生物质燃料, 最特别是生物柴油) 的功能。

[0227] 表 4 中给出了对对比例的各个管进行实验的结果。

[0228] 对比例的结构导致比根据本发明的结构差的结果。例如, 就氧化老化而言, 与表 1 中的结构 60 :PA11Cu/PA11-TL 双层相比, 表 2 中的对比例 3 的结构 :PA11-TL 的单层导致更差的结果。

[0229] 表 5 详述了表 1 中定义的结构 5 (5 层结构)、13 (4 层结构)、25 (3 层结构) 和 58 (2 层结构) 的挤出参数。

[0230] 表 3 中所用术语的含义如下。

[0231] 氧化老化

[0232] 这是多层管在热空气中的抗氧化老化性。管在 150℃ 的空气中老化, 然后根据标准 DIN 73378 给该管冲击, 该冲击在 -40℃ 下进行: 用半寿命 (小时) 表示, 其对应于这样的时间, 所测试的 50% 的管在该时间之后破裂。对该值进行定性评价。

[0233] 定性值的标准:

[0234] VG+ = 非常非常好, 对应于大于 1750

[0235] VG = 非常好, 对应于在 700 与 1750 之间

[0236] G = 好, 对应于在 400 与 700 之间, 不包括 700

[0237] Av = 一般, 对应于在 200 与 400 之间, 不包括 400

[0238] P = 差 / 不足, 对应于在 100 与 200 之间, 不包括 200

[0239] VP = 非常差, 对应小于 100

[0240] 耐过氧化物性

[0241] 这是多层结构对过氧化的流体的耐受性, 该流体与内层接触。进行以下试验以模拟陈旧燃料。设置多层管使其内部与 PON 值约为 200 (PON = 过氧化值) 的过氧化的生物质燃料接触。这种生物质燃料由燃料 B 和甲醇 (质量组成为 85% / 15%) 的混合物组成。每升的这种生物质燃料添加 19.2ml 的含有 80% CHP0 (异丙基苯过氧化氢)、0.73g 的硬脂酸铜和 3ml 的乙酸的溶液。这形成了 PON 约为 200 的生物质燃料。

[0242] 将该管暴露于 80℃ 的该生物质燃料中一段时间, 外部空气的温度也是 80℃。定期从该管取样并在 -40℃ 下进行 DIN 冲击以评估其降解状态。记录对应于达到 50% 破裂时的时间的半寿命。半寿命越长, 管的耐受性越好。

[0243] 若半寿命长于 1000 小时, 则其是优异的 (记为 VG)。

[0244] 若半寿命在 400 与 1000 小时之间, 则其是令人满意的 (记为 G)。

[0245] 若半寿命在 200 与 400 小时之间, 则其是一般的且对于更不稳定的生物质燃料是不可接受的 (记为 Av.)。

[0246] 若半寿命在 100 与 200 之间, 则其是差的且是不可接受的 (记为 P)。

[0247] 若半寿命小于 100 小时, 则其是非常差的 (记为 VP)。

[0248] 粘附力

[0249] 粘附力通过测量剥离力来反映, 单位为 N/cm, 并且对已经在 23℃、50% 的相对湿度下调节 (condition) 了 15 天的管进行测量。所给出的值与最弱的界面有关, 该最弱的界面即为所述多层的粘合最弱的界面, 这时存在最大的分层危险。通过以 90° 角和 50mm/min 的速度对部件之一进行牵引而进行界面处的剥离。

[0250] 所报导的粘附力值的单位为 N/cm。大于 30N/cm 的粘附力值是完全令人满意的。

[0251] 有利地, 根据本发明的多层结构除了上述预期性能之外还具有以下性能。

[0252] 生物燃料 CE10 阻挡

[0253] 通过渗透测量定性和定量地描述阻挡效果。渗透性或渗透越低, 阻挡性能越好。这是以 g. mm/m²/24 小时表示的在燃料 CE10 中在 40℃ 下的动态渗透的测量。燃料 CE10 包含 10% 的乙醇和 90% 的参比石油硬脂酸酯 (petroleum stearate) “流体 C”, 其为其中异辛烷和甲苯的量相等的混合物。燃料在管内循环, 且外面为空气。

[0254] 柴油阻挡

[0255] 柴油和生物柴油的渗透性低, 容易获得阻挡效应。给出了阻挡效应是否充分的定性说明。

[0256] ZnCl₂

[0257] 这是指对耐氯化锌性。将预先以 40mm 的曲率半径弯曲的管浸入 50% 的 ZnCl₂ 溶液中。记录出现裂纹或者第一次破裂时的时间。

[0258] 评价标准如下:

[0259] VG = 非常好, 对应于时间 ≥ 1500 小时

[0260] G = 好, 对应于时间 ≥ 800 小时

[0261] Av = 一般, 对应于时间 ≥ 400 小时

[0262] P = 差, 对应于时间 ≤ 100 小时

[0263] VP = 非常差, 对应于时间 ≤ 1 小时。

[0264] 柔韧性

[0265] 定性和定量地描述多层管的柔韧性。良好的柔韧性有利于将其安装在车辆上。

[0266] 术语“良好的柔韧性”表示根据标准 ISO 178 测量的挠曲模量小于 1000Mpa。

[0267] VG = 300-500Mpa

[0268] G+ = 500-700Mpa

[0269] G = 700-900Mpa

[0270] Av. = 900-1200Mpa

[0271] P = 1500-2000Mpa

[0272] VP ≥ 2000 Mpa。

[0273] 抗静电

[0274] 该栏表示多层管的内表面的抗静电特性。在某些国家有时候在规范中要求抗静电特性。该特性通常对应于小于或等于 10^6 欧姆的表面电阻率。因此该特性在某些国家中可为额外的优势。

[0275] 工作温度

[0276] 该栏表示多层管在不熔融或变得过度变形的情况下可经受的最高温度。在发动机环境特别热的情况下, 高的温度是额外的优势。

[0277] 3/ 制造多层结构的实施例 : 在管的情况下

[0278] 通过共挤出制造多层管。使用 McNeill 工业化多层挤出生产线, 其装备有连接到螺旋形心轴的多层挤出机头 (extrusion head) 的五台挤出机。所用的螺杆是具有适合聚酰胺的螺距分布的单挤出螺杆。除了这五台挤出机和多层挤出机头之外, 该挤出生产线还包括 :

[0279] • 位于共挤出机头末端的模具 - 冲头 (die-punch) 组件 ; 根据待制造的结构和构成该结构的材料、以及管的尺寸和生产线速度 (line speed) 选择该模具的内径和该冲头的外径 ;

[0280] • 具有可调节的压力降低水平的真空箱。使通常保持在 20°C 的水在此箱中循环, 将使管符合其最终尺寸的样板 (gauge) 浸没在所述水中。样板的直径适合于待制造的管的尺寸, 对于外径为 8mm 且厚度为 1mm 的管, 样板的直径通常为 8.5mm 到 10mm ;

[0281] • 一系列的冷却罐, 其中将水保持为约 20°C 以沿着从机头到牵引台的路径冷却所述管 ;

[0282] • 直径测量器 ;

[0283] • 牵引台。

[0284] 使用 5 台挤出机的配置制造具有两个层到五个层的管。在具有少于五个层的结构的情况下, 将相同的材料加到几个挤出机中。

[0285] 在包括六个层的情况下, 连接额外的挤出机并将螺旋形心轴加到现有机头上以制造与流体接触的内层。在测试前, 为确保管具有最好的性质和良好的挤出质量, 检验挤出材料在挤出前的残余湿气含量小于 0.08%。如果不是这种情况, 则在测试前进行干燥材料的额外步骤, 该干燥通常在 80°C 下在真空干燥器中过夜进行。

[0286] 参考附录 3,其详细介绍了附录 1 的实施例 58(2 层)、实施例 25(3 层)、实施例 13(4 层)和实施例 5(5 层)的用于制造外径为 8mm、内径为 6mm,即厚度为 1mm 的管的挤出参数。

[0287] 对于这四个具体的实施例,和所有其它实施例一样,取出满足本专利申请中所述特征的管,挤出参数是固定的,并且管的公称尺寸不再随着时间而变化。该直径由安装在生产线末端的激光直径测量器检测。

[0288] 通常,生产线速度典型地为 20m/min。其通常为 5 到 100m/min。

[0289] 挤出机螺杆的速度取决于层的厚度和螺杆的直径,其是本领域技术人员已知的。

[0290] 通常,挤出机和工具(机头和连接件)的温度应该设定为充分高于所考虑的组合物熔点,使它们保持为熔融态,从而防止它们固化和阻塞机器。

[0291] 对于组合物 PA11、PA12、PA6、PA610、PA612、PA614、EVOH 和 PVDF,应该保证约 240℃ 的温度,或者若产品特别粘,则应该保证甚至最高达 260℃ 的温度。为此,将机器加热区段的至少一部分,尤其是螺杆的下游部分和下游工具(挤出机头和连接件)设置为约 240℃,以便获得标定的混合温度。

[0292] 对于基于 PA1210T 或 ETFE 的组合物,该过程应该在约 270℃ 下进行。对于基于 PPA 或 PPAa 的组合物,该过程应该在约 310℃ 下进行。对于基于 PPAb 的组合物,该过程应该在约 320℃ 下进行。

[0293] 4/ 对比试验

[0294] 对根据现有技术两根管(单层)和根据本发明具有多层结构的管进行以下实验:

[0295] 实验 1:进行如上所述的在热空气中的氧化老化试验。

[0296] 实验 2:进行如上所述的耐过氧化物性试验。应指出,对于浸入 80℃ 的该相同生物质燃料中的管,可获得类似的耐过氧化物性结果。

[0297] 实验 3:在管外部有热空气且在管内部有过氧化的燃料的混合试验是上述两个试验的组合。使过氧化的燃料在 80℃ 的温度下循环。外部是 150℃ 的热空气(在燃料进料管线的情况下)。

[0298]

	实验 1: 两个表面对热 空气的耐受性	实验 2: 内表面对过氧 化物的耐受性	实验 3: 对热空气(外 部)/过氧化物(内部)的 混合耐受性
--	------------------------	------------------------	---------------------------------------

[0299]

具有 Cu 无机稳定剂的单层 PA 管 Cx2: PA11Cu	非常好(2000 小时)	差(< 200 小时...)	差(< 200 小时...)
具有有机稳定剂(TL)的单层 PA 管 Cx3: PA11-TL	好(400 小时)	非常好(> 1000 小时)	一般(320 小时)
根据本发明的多层管 Ex 60: PA11Cu(外层)/PA11 TL(内层)	好到非常好(1550 小时)	非常好(> 1000 小时)	好到非常好(850 小时)

[0300] 对包含多于两个层的管进行同样的试验,尤其是对比例 Cx16、Cx17 和实施例 5 的试验。

[0301]

	实验 1	实验 2	实验 3
Cx 16	AB, 350	VG, >1000	一般 (275 小时)
Cx 17	VG, 900	M, <200	差 (<200 小时)
5	VG, 700	VG, >1000	好 (600 小时)

[0302] 以上表格的结果清楚地显示出内层和外层的组合物之间真实的协同作用,从氧化老化和耐过氧化物性两方面看,无论是否存在至少一个中间层,在 EVOH 层和两个粘合剂层的目前情况下,实验 3 中获得的结果明显较好。

[0303]

表 1

实施例编号	外层	中间层			内层	厚度 μm
1	PA11Cu	粘合剂 1	PVDH	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
2	PA11Cu	粘合剂 1	EFE	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
	外层		中间层		内层	
3	PA11Cu	粘合剂 1			EFEPC	850/50/100
	外层				内层	
	PA11Cu				EFEPC	900/100
	外层	中间层			内层	
5	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
6	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH24	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
7	PA12-Cu	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
8	PA11Impact	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
9	PA11Impact	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11Impact-TL	400/50/100/50/400
10	PA11Cu	粘合剂 1	EVOHim	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
11	PA11-Cu	粘合剂 1	EVOHim	粘合剂 1	PA11CondTL	400/50/100/50/400
	外层	中间层			内层	
12	PA11-Cu	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11Impact	400/50/100/50/525/75
13	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH	PA6OxE	粘合剂 1	225/50/100/350/50/225
	外层	中间层			内层	
14	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH	EVOH	PA6OxE	425/50/100/425
15	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH24		PA6OxE	425/50/100/425
16	PA11Cu	粘合剂 1	EVOHim		PA6OxE	425/50/100/425
17	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH		PPAb	425/50/100/425
	外层	中间层			内层	
18	粘合剂 4		EVOH		粘合剂 1	450/100/450
19	粘合剂 5		EVOH		粘合剂 2	450/100/450
	外层	中间层			内层	
20	PA11Cu	粘合剂 1		PPAa	PA6OxE	425/50/100/425
21	PA11Cu	粘合剂 1		amPASAa	PA6OxE	425/50/100/425

[0304]

实施例编号	外层	中间层	内层	厚度 μm
	外层	中间层	内层	
22	PA11Cu	粘合剂 1	PA6a	475/50/475
23	PA11Cu	粘合剂 1	PPAa	475/50/475
24	PA11Cu	粘合剂 1	PPAb	475/50/475
25	PA1210T-Cu	粘合剂 1	PPAb	475/50/475
	外层	中间层	内层	
26	粘合剂 5	PPAa	粘合剂 1	450/100/450
	外层	中间层	内层	
27	PA11Cu	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
28	PA11CuB	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
29	PA11CuBH	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
30	PA11BCu	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
31	PA11CCu	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
32	PA1210T-Cu	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
33	PA1010Cu	粘合剂 2	PA6Ox	475/50/475
34	PA1012Cu	粘合剂 2	PA6Ox	475/50/475
35	PA11Cu	粘合剂 coPA	PA6Ox	475/50/475
36	PA11Cu	粘合剂 PPg	PA6Ox	475/50/475
37	PA11Cu	粘合剂 PA610 + PA6	PA6Ox	475/50/475
38	PA11Cu	粘合剂 PA610 + PA12	PA6Ox	475/50/475
39	PA11Cu	粘合剂 PA6 + PA12 + 抗冲改性剂	PA6Ox	475/50/475
40	PA11Cu	粘合剂 1	PA6OxE	475/50/475
	外层	中间层	内层	
41	PA11Cu	粘合剂 1	PA6a	475/50/325/150
	外层	中间层	内层	
42	PA11Impact	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/475
43	PA11Impact	粘合剂 1	PA6OxE	475/50/475
	外层	中间层	内层	
44	PA11Cu	粘合剂 1	PA6Ox	475/50/325/150
	外层	中间层	内层	
45	PA11Impact	粘合剂 1	PA6Ox	225/50/450/50/225
		粘合剂 1	PA11-TL	

[0305]

实施例编号	外层	中间层		内层	厚度 μm
46	PA11Cu	粘合剂 1	PA6Ox	PA11-TL	225/50/450/50/225
47	PA11Cu	粘合剂 1	PPAb	PA11-TL	390/50/120/50/390
48	PA11Cu	粘合剂 1	amPASAA	PA11-TL	390/50/120/50/390
49	PA11Cu	中间层		内层	475/50/475
		粘合剂 1	粘合剂 1	PPAOx-TL	
50	外层	中间层		内层	
	粘合剂 4		PA6Ox	粘合剂 1	230/500/250
51	粘合剂 5		PA6Ox	粘合剂 2	250/500/250
52	粘合剂 4		PA6Ox	粘合剂 3	250/500/250
	外层	中间层		内层	
53	粘合剂 4		PPAa	PPAa	500/500
54	PA1210T-Cu		PPAa	PPAa	500/500
	外层	中间层		内层	
55	PA11Cu		粘合剂 6	粘合剂 6	500/500
56	PA11Cu	中间层		内层	
		粘合剂 1	粘合剂 1	PA11-TL	475/50/475
57	PA11Cu		粘合剂 6	PA11-TL	475/50/475
	外层	中间层		内层	
58	粘合剂 4		粘合剂 1	粘合剂 1	500/500
59	粘合剂 5		粘合剂 6	粘合剂 6	500/500
	外层	中间层		内层	
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	PA11Cu		PA11-TL	PA11-TL	500/500
65	PA11Cu		PA11Cu	PA11Cu	500/500
66	PA11Impact		PA11Cu	PA11Cu	500/500
67	PA11Impact		PA11Impact	PA11Impact	500/500
68	PA11Cu		PA11Impact	PA11Impact	500/500
	外层	中间层		内层	950/50
		PA11Cu	PA11Cu	PA11Cu	

[0306]

实施例编号	外层	中间层	内层	厚度 μm
69	PA11Cu	PA11Impaci	PA11CondTL	900/50/50
		外层	内层	
70		PPAd	PPAb	
71	PA12-Cu	粘合剂 9	PA12-TL	250/500/250
72	PA12-Cu	粘合剂 10	PA12-TL	250/500/250
73	PA12-Cu	粘合剂 11	PA12-TL	250/500/250
74	PA12-Cu	粘合剂 12	PA12-TL	250/500/250
75	PA12-Cu	粘合剂 1 1 EVOH	PPAb	400/50/100/350/100
76	PA12-Cu	粘合剂 9 EVOH 100	PPAb	250/200/100/350/100
77	PA12-Cu	粘合剂 11 EVOH	粘合剂 9 PPAb	200/200/100/100/400
78	PA12-Cu	粘合剂 1	PPAb	250/50/450/250
79	PA12-Cu	粘合剂 1	PA6pIE PPAb	350/50/200/400

[0307]

表 2
对比例

Cx1	PA12-Cu					厚度 μm : 1000
Cx2	PA11Cu					1000
Cx3	PA11-TL					1000
Cx4	PA11CondTL					1000
Cx5	PA11Impact					1000
Cx6	PA11CCu					1000
Cx7	PA11CCu+PA11CTL50:50 的混合物					1000
Cx8	粘合剂 1					1000
Cx9	粘合剂 2					1000
Cx10	粘合剂 4					1000
Cx11	粘合剂 5					1000
Cx12	PA6Oy					1000
Cx13	PA6a					1000
Cx14	PPAb					1000
Cx15	PPAa					1000
	外层	中间层			内层	
Cx16	PA11-TL	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11-TL	400/50/100/50/400
Cx17	PA11Cu	粘合剂 1	EVOH	粘合剂 1	PA11Cu	400/50/100/50/400
	外层	中间层			内层	
Cx18	PA11-TL	粘合剂 1			PA6a	475/50/475
Cx19	PA11-TL	粘合剂 1			PPAa	475/50/475
Cx20	PPAd					1000

[0308]

表 3

实施例编号	氧化老化	耐过氧化物性	粘附力	CEI10 生物燃料阻挡	柴油阻挡	耐 ZnCl ₂ 性	柔韧性	抗静电性	工作温度
1	VG, 1100	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
2	VG, 950	VG, > 1000	>30	非常好, <50	充分	VG	G		
3	VG, 975	VG, > 1000	>30	非常好, <50	充分	VG	G	是	
4	VG, 950	VG, > 1000	>30	非常好, <50	充分	VG	G	是	
5	VG, 700	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
6	G, 600	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
7	G, 450	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
8	VG, 850	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
9	VG, 975	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G		
10	VG, 850	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G+		
11	G, 475	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	VG	G	是	
12	G, 475	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	VG	G	是	
13	VG, 750	VG, > 1000	>30	非常好, <30	充分	VG	G+		
14	G, 650	G, > 400	>30	非常好, <30	充分				
15	G, 575	G, > 400	>30	非常好, <30	充分				
16	VG, 725	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	P	G+		
17	VG, 775	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	Av.	Av.		
18	G, 400	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	Av.			
19	Av., 350	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	Av.			
20	VG, 1050	G, > 400	>30	非常好, <30	充分	P	Av.		
21	VG, 850	G, > 400	>30	好, <100	充分	P	Av.		

[0309]

实施例编号	氧化老化	耐过氧化物性	粘附力	CE10 生物燃料阻挡	柴油阻挡	耐 ZnCl ₂ 性	柔韧性	抗静电性	工作温度
22	Av, 375	Av, > 200	>30	差 > 100	充分	VP	G+		
23	VG, 800	G, >400	>30	非常好, <30	充分	Av.	Av.		
24	VG, 875	G, >400	>30	非常好, <30	充分	Av.	Av.		
25	VG, 725	G, >400	>30	非常好, <30	充分	Av.	Av.		> 200°C
26	Av, 325	G, >400	>30	非常好, <30	充分	Av.			
27	VG, 1100	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
28	VG, 900	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
29	VG, 850	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
30	VG, 950	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
31	VG, 1100	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
32	G, 675	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		> 200°C
33	VG, 750	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
34	VG, 825	G, >400	>30	好, <100		P	G		
35	VG, 1000	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
36	G, 675	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
37	VG, 850	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
38	VG, 950	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
39	VG, 1000	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
40	VG, 1300	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G+		
41	G, 550	Av, > 200	>30	好, <100	充分	P	G		
42	VG, 1200	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G		
43	VG, 1450	G, >400	>30	好, <100	充分	P	G+		
44	VG, 1000	G, >400	>30	好, <100	充分	Av.	G		
45	VG, 1750	VG, > 1000	>30	好, <100	充分	VG	Av.		

[0310]

实施例编号	氧化老化	耐过氧化物性	粘附力	CEI10 生物燃料阻挡	柴油阻挡	耐 ZnCl ₂ 性	柔韧性	抗静电性	工作温度
46	VG, 1350	VG, > 1000	> 30	好, < 100	充分	VG	Av.		
47	VG, 1425	VG, > 1000	> 30	非常好, < 30	充分	VG	Av.		
48	VG, 1225	VG, > 1000	> 30	非常好, < 30	充分	VG	Av.		
49	VG, 1325	G, > 400	> 30	非常好, < 30	充分	Av.	Av.		
50	Av., 325	G, > 400	> 30	好, < 100	充分	Av.	Av.		
51	Av., 200	G, > 400	> 30	好, < 100	充分	Av.	Av.		
52	G, 475	G, > 400	> 30	好, < 100	充分	Av.	Av.		
53	Av., 375	G, > 400	> 30	非常好, < 30	充分	Av.	P		> 200°C
54	VG, 700	G, > 400	> 30	非常好, < 30	充分	Av.	P		> 220°C
55	G, 550	G, > 400	> 30	好, < 100	充分	Av.	G+		
56	VG, 1300	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
57	VG, 1475	VG, > 1000	> 30	好, < 100	充分	VG	G+		
58	G, 450	G, > 400	> 30	差, > 100	充分	Av.	G		
59	G, 475	G, > 400	> 30	好, < 100	充分	Av.	G		
60	VG, 1550	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
61	VG+, 2350	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
62	VG, 1150	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
63	VG, 775	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		> 220°C
64	VG, 1200	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
65	VG, 1750	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
66	VG+, 2800	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
67	VG+, 3100	VG, > 1000	> 30	差, > 100	充分	VG	G+		
68	G, 625	G, > 400	> 30	差, > 100	充分	VG	G	是	

[0311]

实施例编号	氧化老化	耐过氧化物性	粘附力	CEI10 生物燃料阻挡	柴油阻挡	耐 ZnCl ₂ 性	柔韧性	抗静电性	工作温度
69	VG, 925	G, >400	>30	差 > 100	充分	VG	G	是	
70	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	充分	VG	P		
71	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	充分	VG	P		
72	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	充分	VG	P		
73	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	充分	VG	P		
74	G+, >400	VG, >1000	>30	nc	充分	VG	P		
75	G+, >400	G, >400	>30	非常好, <3	充分	Av.	P		
76	G+, >400	G, >400	>30	非常好, <3	充分	Av.	P		
77	G+, >400	G, >400	>30	非常好, <3	充分	P	P		
78	G+, >400	G, >400	>30	非常好, <30	充分	Av.	P		
79	G+, >400	Av., >200	>30	非常好, <30	充分	VP	P		

[0312]

表 4
对比例

实施例编号	氧化老化	耐过氧化物性	粘附力	CE10 生物燃料阻挡	柴油阻挡	耐 ZnCl ₂ 性	柔韧性	抗静电性
Cx1	VG, 1600	VP, <100		差, >100	充分			
Cx2	VG+, 2000	P, <200		差, >100	充分			
Cx3	G, 400	VG, >1000		差, >100	充分			
Cx4	P, 175	G, >400						
Cx5	VG+, 3100	P, <200		差, >100	充分			
Cx6	VG+, 2100	VP, <100		差, >100	充分			
Cx7	VG, 1400	VP, <100		差, >100	充分			
Cx8	P, 110	G, >400		差, >100	充分			
Cx9	P, 125	G, >400						
Cx10	G, 550	VP, <100		差, >100	充分			
Cx11		VP, <100						
Cx12	P, 150	G, >400		好, <100	充分			
Cx13	VP, <75	P, <200						
Cx14	P, 175	G, >400		非常好, <30	充分			
Cx15	P, <200	G, >400						
Cx16	Av, 350	VG, >1000		非常好, <30	充分			
Cx17	VG, 900	P, <200		非常好, <30	充分			
Cx18	P, 120	Av, >200	>30	差, >100	充分			
Cx19	P, 150	G, >400	>30	非常好, <30	充分			
Cx20		VP, <100		非常好, <30	充分			

[0313] 表 5
[0314]

实施例附录 1n°	5	13	25	58
	5 层	4 层	3 层	2 层
挤出机 1, 内部的	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
螺杆转速, rpm	28. 3	35	28. 3	26. 2
耦合 (couple), %	38	24	28	30
压力, 巴	299	142	194	351
挤出机 2	粘合剂 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
螺杆转速, rpm	17	32. 5	30. 3	56. 7
耦合, %	33	28	18	52
压力, 巴	73	83	81	128
挤出机 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
螺杆转速, rpm	9. 6	28. 6	32. 3	27. 4
耦合, %	40	40	32	28
压力,巴	97	281	100	130
挤出机 4	粘合剂 1	粘合剂 1	粘合剂 1	PA11-TL
Z1. °C	190	190	200	190
Z2. °C	220	210	220	240
Z3. °C	230	230	240	240
Z4. °C	240	260	250	240
Z5. °C	240	260	270	240
螺杆转速, rpm	27	12. 4	12. 1	35. 4
耦合, %	7	28	15	34
压力,巴	22	85	84	212
挤出机 5,外部的	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
--------	-----	-----	-----	-----

[0315]

Z7. °C	240	240	250	240
螺杆转速, rpm	37.3	38.3	32.8	32.1
耦合, %	30	38	28	23
压力, 巴	74	287	98	108
共挤出机头				
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
校准				
样板直径, mm	9	8.85	9.5	9
流出 (bleed) 速率, L/h	36	36	44	
样板 - 模具距离, mm	60	35	30	70
减压, 毫巴	100	80	50	120
生产线				
生产线速度, m/min	20	20	20	20