

公告本

附件: C 第 85103769 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 86 年 9 月呈

申請日期	85 年 3 月 28 日
案 號	85103769
類 別	B32B 2/00

A4
C4

86年9月8日
補充

Int.-Cl⁶

426609

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以聚醯胺為主之管子及彼用於汽油傳送之用途
	英 文	Polyamide-based pipes and their use in conveying petrol
二、發明 創作人	姓 名	(1) 丹尼爾·席歐 Siour, Daniel (2) 奧利維亞·丹尼薩特 Denizart, Olivier (3) 布魯諾·艾嘉列爾 Echalier, Bruno
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國 (3) 法國
	住、居所	(1) 法國撒特維爾魯塞維特路三九號 39 Av. Roosevelt, 78500 Sartrouville, France (2) 法國米勒里加明卡里斯十一號 11 Chemin des Carres, 69390 Millery, France (3) 法國巴黎七五〇〇六·蒙特派納斯路一三號 13 rue du Montparnasse, 75006 Paris, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國·普提克(塞恩河上游)拉戴芬斯一〇麥 克雷廣場四及八號 4 & 8 Cours Michelet, La Defense 10, Puteaux, Hauts-de-Seine, France
	代 表 人 姓 名	(1) 亨利·尼爾 Neel, Henry

續前頁說明書內容是否變更原實質內容

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

A6
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

有 無主張優先權

法國

1995年 3月 9日 95 02751

無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於以聚醯胺為主之汽油傳送管，特別是用於將汽油自機動車輛的油箱傳送至引擎的管子，以及有關於服務站中用來傳送烴類的管子。

基於安全與環保的理由，機動車輛製造商對於汽油管的機械特性有些要求：強度與撓性，以及較高的滲透抗性。這類管子必需盡可能地對石油產品與其添加物（特別是甲醇與乙醇）為惰性。

聚醯胺具有所有的上述性質，但是為了具備優良的低溫機械性質，聚醯胺必需被塑化（plasticized）。然而經塑化的聚醯胺對烴類的惰性較未經塑化的聚醯胺為低，尤其是無鉛汽油。

本案申請公司今發現一種以聚醯胺為主的管子，其對汽油之滲透性很低，並具有很好的機械性質。

本發明係有關於一種管子，其包含一內層（含聚醯胺與混有聚醯胺基質之聚烯烴所成混合物）以及一外層（含聚醯胺）。

任何聚醯胺可用作為內層中所需之聚醯胺基質。

聚醯胺係指下述得出之縮合產物：

— 一或多種胺基酸，如胺基己胺，7-胺基庚酸，11-胺基十一烷酸，12-胺基十二烷酸，或是一或多種內醯胺，如己內醯胺，庚內醯胺與月桂內醯胺；

— 一或多種二胺與二酸的鹽，或其混合物，二胺的例子如己二胺，十二烷二胺，間苯二胺，二-對-胺環己基甲烷與三甲基己二胺，二酸的例子如異酞酸，對酞酸，己

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(2)

二酸，壬二酸，辛二酸，癸二酸與十二烷二酸；

或是上述單體的混合物，只是可生成共聚醯胺者。

亦可使用聚醯胺的混合物。較好用 PA-6，PA-6,6 以及 PA-12。

聚烯烴係指含烯烴單元之聚合物，烯烴之例如乙烯，丙烯，1-丁烯等。

下述可作為例子：

— 聚乙烯，聚丙烯以及乙烯與 α -烯烴的共聚物。這些產物可經不飽和羧酸酐（如順丁烯二酸酐）或不飽和環氧化物（如縮水甘油基甲基丙烯酸酯）予以接枝；

— 乙烯與至少一種選自下列產物所成共聚物：(i) 不飽和羧酸，其鹽與酯，(ii) 飽和羧酸之乙烯基酯，(iii) 不飽和二羧酸，其鹽、酯、半酯與酸酐，以及 (iv) 不飽和環氧化物。

這些乙烯共聚物可經不飽和二羧酸酐或不飽和環氧化物接枝。

— 任意經順丁烯二酸化 (maleinized) 苯乙烯 / 乙烯-丁烯 / 苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物。

可使用兩種或多種上述聚烯烴。

較好使用：

— 聚乙烯，

— 乙烯與 α -烯烴的共聚物，

— 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯共聚物，

— 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

查

五、發明說明(3)

，該順丁烯二酸酐被接枝或共聚化，

— 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物，該縮水甘油基甲基丙烯酸酯被接枝或共聚化

，

— 聚丙烯。

較好添加相容劑 (compatibilizing agent) 以利聚醯胺基質的生成，若該聚烯烴具有較少或沒有官能基，將有利於相容。

相容劑為此技藝已知利於聚醯胺與聚烯烴相容之產物。

下述為其例子，如：

— 聚乙烯，聚丙烯，乙烯丙烯共聚物，乙烯—丁烯共聚物，這些產物均經順丁烯二酸酐或縮水甘油基甲基丙烯酸酯接枝，

— 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐共聚物，該順丁烯二酸酐經接枝或共聚化，

— 乙烯 / 乙酸乙烯酯 / 順丁烯二酸酐共聚物，該順丁烯二酸酐經接枝或共聚化，

— 上述二種共聚物中將順丁烯二酸酐換成縮水甘油基甲基丙烯酸酯，

— 乙烯 / (甲基) 丙烯酸共聚物，任意地，其鹽，

— 聚乙烯，聚丙烯或乙烯丙烯共聚物，這些聚合物經具有對胺為反應性位置之產物接枝，然後這些接枝共聚物再與僅具有一個胺基端之聚醯胺或聚醯胺寡聚物縮合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明(4)

這些產物係述於 F R 2 2 9 1 2 2 5 與 E P 3 4 2 0 6 6 中，其內容併入本案參考。

內層中聚醯胺基質的量為每 5 至 5 0 份聚烯烴中有 5 0 至 9 5 份。

相容劑的量為足以使聚烯烴呈小團結狀 (nodules) 地分散在聚醯胺基質中。其量至最高可佔聚烯烴之 2 0 w t %。內層的聚合物可依慣用熔融態混合的技術 (雙螺旋, Buss, 單螺旋) 將聚醯胺, 聚烯烴與任意之相容劑混合而製得。

內層較好包含聚醯胺 6 (P A - 6) 或 6 6 (P A - 6 6) 作為基質, 其中分散有小團結狀之低密度聚乙烯與乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐或縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物所成混合物, 或是分散有小團結狀之聚丙烯。

此等產物係述於 U S 5 0 7 0 1 4 5 與 E P 5 6 4 3 3 8 中。

在聚丙烯的例子中, 添加有相容劑, 且較好為乙烯 / 丙烯共聚物 (大多數為丙烯單元), 並經順丁烯二酸酐接枝, 再與單胺己內醯胺寡聚物縮合。

內層中聚醯胺與聚烯烴所成混合物可經塑化, 且可任意含有填料 (如碳黑等)。

此類聚醯胺與聚烯烴所成混合物係述於 U S 5 3 4 2 8 8 6 中。

根據本發明較佳形式, 內層中聚醯胺的量對每 1 0 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

號

五、發明說明(5)

份聚醯胺 / 聚烯烴混合物有 50 至 75 份。

下述混合物 (單位為 wt %) 可用作為例子：

(1) - 55 至 70 % PA-6,

- 5 至 15 % 乙烯丙烯共聚物，大部份為丙烯，並經順丁烯二酸酐接枝，再與單胺己內醯胺寡聚物縮合。

- 剩餘為聚丙烯，配成 100 %。

(2) - 55 至 70 % PA-6,

- 5 至 15 % 至少一種乙烯與下述所成共聚物，(i) (甲基) 丙烯酸烷酯，或不飽和羧酸之乙烯酯，(ii) 不飽和羧酸酐或經接枝或共聚合不飽和環氧化物，

- 剩餘為聚丙烯。

外層之聚醯胺可選自上述內層之聚醯胺中。較好為聚醯胺 11 或聚醯胺 12。外層的聚醯胺較好經塑化。

可使用一般的塑化劑，如丁基苯磺胺 (BBSA) 與合聚醯胺嵌段與聚醚嵌段的聚合物。這些嵌段聚合物是由聚醯胺嵌段與羧酸端再與聚醚二醇或聚醚二胺或這些聚醚混合物縮合而成。外層亦可含有抗氧化劑添加物與習用填料，如碳黑。

內層應有效地結合至外層。若管子的兩層間不具有結合，使無法用熱成型輕易地摺疊或彎曲；在此例子中，當操作時，薄的材料將會形成皺摺。

再者，若兩層沒有充分互相黏合，隨時間增長，兩層間可能會有蒸氣凝結，造成管子薄的部分變形。此外，因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

為管子係互相連接，並連接至油箱及汽化器，若管子具有分離的各層將無法確保汽化緊密不漏。最後，在內層很薄且未黏附的例子中，管中部份真空會使內層扭曲而造成管子無法使用。

本發明管子可用共擠製 (coextrusion) 製成。若內層未充分黏附至外層，可於其間使用共擠製黏合劑。

可提及的黏合劑例子有：

— 聚乙烯，聚丙烯，乙烯與至少一種 α -烯烴之共聚物，以及這些聚合物的混合物，這些聚合物均經不飽和羧酸酐 (如，順丁烯二酸酐) 接枝。亦可使用這些接枝聚合物與未接枝聚合物的混合物；

— 乙烯與至少一種選自下列產物的共聚物，(i) 不飽和羧酸，其鹽與酯，(ii) 飽和羧酸之乙烯酯，(iii) 不飽和二羧酸，其鹽、酯、半酯與酸酐，(iv) 不飽和環氧化物；前述共聚物可經不飽和二羧酸酐 (如，順丁烯二酸酐) 或不飽和環氧化物 (如，縮水甘油基甲基丙烯酸酯) 接枝。

亦可於一層或各層內添加可改良其黏附性的產物，而不使用黏合劑層。前述產物可為上述黏合劑。

於內層與外層間置入其他層並不背離本發明範圍，亦即，除了內層/外層，亦可為內層/其他層/外層。若外層與該額外層外層間之結合不足時，則有需要於其間置入一結合層，如同上述使用結合層的例子般。同樣地，在內層與額外層間，該額外層可由本發明管子所用聚合物，但

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本
訂

五、發明說明(7)

因有缺陷而被循環再用者所構成。

根據本發明另一形式，可在內層與外層間置入一包含
乙烯單元與乙烯醇單元 (EVOH) 之聚合物層。

如上所述的，可用黏合劑

較好使用內層 / EVOH / 黏合劑 / 外層之結構。

用於將汽油自機動車輛油箱傳送至引擎的管子，其外
徑通常為 6 至 12 mm，厚為 0.8 至 2 mm。內層至少
為 50 μ m，較好為 100 至 500 μ m。

任意之黏合層至少為 10 μ m，較好為 20 至 100
 μ m。

外層至少為 300 μ m，較好為 400 至 800 μ m。
任意之 EVOH 層可為 10 至 40 μ m。

這些管子可有橡膠作為護套，以防止引擎熱點 (hot
spots) 損壞。

若是用於服務站的管子，其外徑通常為 20 至 120
mm，厚度為 0.8 至 1.4 mm。黏合層與內層的厚度與
上述一致。這些管子可用任何習知方法予以強化。

實例

共擠製得出一外徑為 8 mm，厚為 1 mm 的管子。

其外層厚 520 μ m，由 PA-11 所組成。該 PA-11 之黏度為 1.4 d η / g (25 $^{\circ}$ C，由 0.5 g /
100 g 間甲酚溶液所測出)，並含有 13 wt %

BBSA，且經碳黑填料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

五、發明說明(8)

其黏合層厚 $80 \mu\text{m}$ ，為兩種乙烯共聚物（一與丁烯，另一與丙烯，均經順丁烯二酸酐接枝）的混合物，熔融指數為 1，含有 $0.4 \text{ wt} \%$ 酸酐。

其內層厚 $400 \mu\text{m}$ ，為下述之混合物：

- 65 份 PA-6，作為基質；
- 30 份 乙烯/丁烯 共聚物，熔融指數為 $0.8 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ；
- 5 份 乙烯/丙烯酸乙酯/順丁烯二酸酐 共聚物，其中之丙烯酸酯佔 $5 \text{ wt} \%$ ，酸酐佔 $3 \text{ wt} \%$ ，且其熔融指數為 5。

機械性質

(a) 冷衝擊 (cold impact)

根據 DIN 73378, SAE 5844 與 GM 213 M 標準測得於 -40°C 的衝擊強度。

	DIN 73378	SAE 5844	GM 213 M
於 -40°C 的衝擊	沒有破裂	沒有破裂	沒有破裂

在相同的測試條件下，另一相同大小的單層管（全由內層的混合物製成），在 10 次測試中，10 次均破裂。

(b) 在燃料中的伸長率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本 訂

五、發明說明(6)

一完全由內層的混合物所製成的管子，在燃料循環測試中，伸長 5.2%。

在相同的測試中，本發明的三層管僅伸長 2%。

滲透性

8 × 1 mm 的管子以含 10% 乙醇之燃料（參考 T F 1），40°C，進行之滲透性測量結果如下：

一完全由本發明外層聚合物製成之單層管

滲透性：135 g / m² / 天

一 本發明三層管

滲透性：43 g / m² / 天

一由與外層一致之聚醯胺，但沒有添加塑化劑，製成之單層管

滲透性：33 g / m² / 天

可得到相當於未塑化單層（P A - 11）之滲透性，同時又可保持經塑化聚醯胺外層本來具有之良好撓性以及 P A / 聚烯烴摻合物具有之障壁效果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:

以聚醯胺為主之管子及彼用於汽油
傳送之用途

本發明係有關一種管子，其包含一外層(含聚醯胺與混有聚醯胺基質之聚烯烴所成混合物)，一內層(含聚醯胺)以及任意之位於該外層與內層間的EVOH層。這類管子對含醇汽油具有很好的惰性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:

POLYAMIDE-BASED PIPES AND THEIR USE IN CONVEYING PETROL

The invention relates to a pipe including an internal layer including a mixture of polyamide and of polyolefin with a polyamide matrix, an external layer including a polyamide and optionally an EVOH layer between the said external and internal layers. These pipes are particularly impervious to alcohol-containing petrols.

訂

線

六、申請專利範圍

附件 A：第 85103769 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 9 月修正

1. 一種管子，其包括：

內層，其包括聚醯胺與混有聚醯胺基質之聚烯烴所成
混合物；以及

外層，其包括聚醯胺，

其中該聚烯烴係選自下列群體：

- 聚乙烯，
- 乙烯與 α -烯烴的共聚物，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯共聚物，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐共聚物，該順丁烯二酸酐被接枝或共聚化，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物，該縮水甘油基甲基丙烯酸酯被接枝或共聚化，
- 聚丙烯，及
- 其混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之管子，其中內層的基質由聚醯胺 6，聚醯胺 6，6 或聚醯胺 12 所成。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之管子，其中內層的聚烯烴為聚丙烯或是乙烯 / α -烯烴共聚物與乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐或縮水甘油基甲基丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

14

本申請案係修正後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

酯共聚物之混合物。

4. 如申請專利範圍第1或2項之管子，其中外層的聚醯胺為PA-11或PA-12。

5. 如申請專利範圍第1或2項之管子，其中在內層與外層間有黏合層。

6. 如申請專利範圍第5項之管子，其外徑為6至12mm，厚度為0.8至2mm，內層至少為50 μ m，黏合層至少為10 μ m，外層至少為300 μ m。

7. 如申請專利範圍第1或2項之管子，其中在內層與外層間有EVOH層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

公告本

附件: C 第 85103769 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 86 年 9 月呈

申請日期	85 年 3 月 28 日
案 號	85103769
類 別	B32B 2/00

A4
C4

86年9月8日
補充

Int.-Cl⁶

426609

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以聚醯胺為主之管子及彼用於汽油傳送之用途
	英 文	Polyamide-based pipes and their use in conveying petrol
二、發明 創作人	姓 名	(1) 丹尼爾·席歐 Siour, Daniel (2) 奧利維亞·丹尼薩特 Denizart, Olivier (3) 布魯諾·艾嘉列爾 Echalier, Bruno
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國 (3) 法國
	住、居所	(1) 法國撒特維爾魯塞維特路三九號 39 Av. Roosevelt, 78500 Sartrouville, France (2) 法國米勒里加明卡里斯十一號 11 Chemin des Carres, 69390 Millery, France (3) 法國巴黎七五〇〇六·蒙特派納斯路一三號 13 rue du Montparnasse, 75006 Paris, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國·普提克(塞恩河上游)拉戴芬斯一〇麥 克雷廣場四及八號 4 & 8 Cours Michelet, La Defense 10, Puteaux, Hauts-de-Seine, France
	代 表 人 姓 名	(1) 亨利·尼爾 Neel, Henry

續請查閱說明書全文及修正後是否變更原實質內容

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

六、申請專利範圍

附件 A：第 85103769 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 9 月修正

1. 一種管子，其包括：

內層，其包括聚醯胺與混有聚醯胺基質之聚烯烴所成
混合物；以及

外層，其包括聚醯胺，

其中該聚烯烴係選自下列群體：

- 聚乙烯，
- 乙烯與 α -烯烴的共聚物，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯共聚物，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐共聚物，該順丁烯二酸酐被接枝或共聚化，
- 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物，該縮水甘油基甲基丙烯酸酯被接枝或共聚化，
- 聚丙烯，及
- 其混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之管子，其中內層的基質由聚醯胺 6，聚醯胺 6，6 或聚醯胺 1 2 所成。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之管子，其中內層的聚烯烴為聚丙烯或是乙烯 / α -烯烴共聚物與乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐或縮水甘油基甲基丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

14

本申請案係修正後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製