

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3575754号
(P3575754)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/28 1 O 2

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 65/40 D

B 6 5 D 65/40

C O 8 L 23/06

C O 8 L 23/06

C O 8 L 51/06

C O 8 L 51/06

F 1 6 L 9/12

請求項の数 21 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-29429 (P2001-29429)
 (22) 出願日 平成13年2月6日(2001.2.6)
 (65) 公開番号 特開2001-277441 (P2001-277441A)
 (43) 公開日 平成13年10月9日(2001.10.9)
 審査請求日 平成13年2月6日(2001.2.6)
 (31) 優先権主張番号 00400327.3
 (32) 優先日 平成12年2月7日(2000.2.7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者 591004685
 アトフィナ
 フランス国 9 2 8 0 0 ピュトー クー
 ル ミシュレ 4-8
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (72) 発明者 クリストフ ル ロワ
 フランス国 2 7 0 0 0 エヴルー リュ
 ビエール マンデス-フランス レジダ
 ンス レ ソル (番地なし)
 (72) 発明者 ジョアシェン メルツイジェ
 フランス国 2 7 0 0 0 エヴルー リュ
 ドゥ リゼル 39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部に収容した流体と直接接触するバリアー層を有する多層構造物と、その構造物からなるタンク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記(1)~(4)をこの順番で有する構造物:

- (1) 高密度ポリエチレン(HDPE)の第1層、
 (2) バインダー層、
 (3) EVOHまたはEVOHをベースとする混合物の第2層、
 (4) ポリアミド(A)またはポリアミド(A)とポリオレフィン(B)との混合物の第3層。

【請求項 2】

第2層と第3層との間に別のバインダー層をさらに有する請求項1に記載の構造物。

10

【請求項 3】

バインダー層が下記(1)および(2):

- (1) 密度が0.910~0.940のポリエチレン(D1)と、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびメタロセンポリエチレンの中から選択されるポリマー(D2)との混合物(D1)+ (D2)に不飽和カルボン酸を共グラフトしたポリマー(D) 5~30部と、
 (2) 密度が0.910~0.930のポリエチレン(E) 95~70部と
 からなり、混合物(D)+(E)が下記特性(i)~(iii)を有する請求項1に記載の構造物:

(i) 密度=0.910~0.930、

(ii) グラフトした不飽和カルボン酸の含有率=30~10,000ppm、

20

(iii) MFI (メルトフローインデックス) (ASTM D 1238、190 / 2.16kg) = 0.1 ~ 3 g / 10分。

【請求項 4】

バインダー層の密度が0.915 ~ 0.920である請求項 3 に記載の構造物。

【請求項 5】

(D1) と (E) が同じモノマーを有する LLDPE である請求項 3 または 4 に記載の構造物。

【請求項 6】

バインダー層が下記(1)および(2)：

(1) 密度が0.935 ~ 0.980のポリエチレン (F1) と、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー (F2) との混合物 (F1) + (F2) に不飽和カルボン酸を共グラフトしたポリマー (F) 5 ~ 30部と、

(2) 密度が0.930 ~ 0.950のポリエチレン (G) 95 ~ 70部と
からなり、混合物 (F) + (G) が下記特性 (i) ~ (iii) を有する請求項 1 に記載の構造物：

(i) 密度 = 0.930 ~ 0.950、

(ii) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率 = 30 ~ 10,000ppm、

(iii) MFI (メルトフローインデックス) (ASTM D 1238、190 / 2.16kg) = 5 ~ 100 g / 10分。

【請求項 7】

バインダー層が、無水マレイン酸をグラフトした MFI が 0.1 ~ 3 で、密度が 0.920 ~ 0.930 で、90 で n-デカンに不溶な部分を 2 ~ 40 重量 % 含むポリエチレンである請求項 1 または 2 に記載の構造物。

【請求項 8】

バインダー層が、グラフト化ポリエチレンがグラフト化されていないポリエチレン中に希釈して得られる、密度が 0.930 ~ 0.980 のグラフト化ポリエチレン 2 ~ 30 部と密度が 0.910 ~ 0.940 のグラフト化されていないポリエチレン 70 ~ 98 部との混合物である請求項 7 に記載の構造物。

【請求項 9】

バインダー層が HDPE、LLDPE、VLDPPE または LDPE タイプのポリエチレンと、5 ~ 35 重量 % のグラフト化メタロセンポリエチレンと、0 ~ 35 重量 % のエラストマーとの混合物 (合計 100 重量 %) である請求項 1 または 2 に記載の構造物。

【請求項 10】

第3層のポリアミドがコポリアミドである請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項 11】

第3層のポリオレフィン (B) が、(i) 高密度ポリエチレン (HDPE) と、(ii) ポリエチレン (C1) と、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー (C2) との混合物 (C1) + (C2) に不飽和カルボン酸を共グラフトしたものとなる請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項 12】

第3層のポリオレフィン (B) が、(i) 高密度ポリエチレン (HDPE) と、(ii) 不飽和カルボンでグラフトされた、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー (C2)、(iii) エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー (C'2) とからなる請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項 13】

第3層のポリオレフィン (B) が、(i) ポリプロピレンと、(ii) ポリアミド (C4) をプロピレンと不飽和モノマー X をグラフトまたは共重合化したコポリマー (C3) と反応させて得られるポリオレフィンとからなる請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

第3層のポリオレフィン(B)が、(i)LLDPE、VLDP Eまたはメタロセンタイプのポリエチレンと、(ii)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸コポリマーとからなる請求項1~10のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項15】

第3層のポリアミド(A)が、(i)ポリアミドと(ii)PA6ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物および(i)ポリアミドと(ii)PA12ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物の中から選択され、コポリマーとポリアミドとの量比が10/90~60/40である請求項1~10のいずれか一項に記載の構造物。

【請求項16】

第3層のポリオレフィン(B)が(i)LLDPE、VLDP Eまたはメタロセンタイプのポリエチレンと、(ii)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸コポリマーとからなる請求項15に記載の構造物。

10

【請求項17】

ポリオレフィンが少なくとも50mol%のエチレン単位を含み且つ反応して架橋相を生成する2種の官能性ポリマーからなる請求項15に記載の構造物。

【請求項18】

第2層と第3層とを組合せた層がバリヤー層を構成し、このバリヤー層が貯蔵または輸送される流体と直接接触することを特徴とする、請求項1~17のいずれか一項に記載の構造物からなる流体輸送または貯蔵用装置。

【請求項19】

20

第2層と第3層とを組合せた層がバリヤー層を構成し、このバリヤー層が輸送される流体と直接接触することを特徴とする、請求項1~17のいずれか一項に記載の構造物からなる流体輸送用チューブまたはシュート。

【請求項20】

第2層と第3層とを組合せた層がバリヤー層を構成し、このバリヤー層が貯蔵される流体と直接接触することを特徴とする、請求項1~17のいずれか一項に記載の構造物からなる流体貯蔵用タンク。

【請求項21】

第2層と第3層とを組合せた層がバリヤー層を構成し、このバリヤー層が貯蔵される流体と直接接触することを特徴とする、請求項1~17のいずれか一項に記載の構造物からなる流体貯蔵用ボトルおよび容器。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中に入れた流体と直接接触するバリヤー層を有する多層構造物と、その構造物からなるタンクとに関するものである。

本発明構造物のバリヤー層は構造物の面の1つを構成し、構造物内部にあるものではない。この構造物は流体の輸送または貯蔵手段、特にチューブ、タンク、タンクシュート(容器に注入するためのダクト)、ボトル、バリヤー層が流体と接触する貯蔵器等で有用である。

40

本発明は、構造物を通してのロスを防ぎ、環境汚染を防止するので、自動車用ガソリンのような流体に対して有用である。さらに、液体からの揮発性物質の蒸発を防止するので、揮発性物質を含む液体に対しても有用である。本発明はさらに、エンジン冷却装置用流体、油および空調用流体に対しても有用である。

本発明構造物はHDPE/バインダー/バリヤー層タイプの構造物である。「HDPE」とは高密度ポリエチレンを意味する。

【0002】

【従来の技術】

欧州特許第742,236号には下記5層から成るガソリンタンクが記載されている：

(1) 高密度ポリエチレン(HDPE)、

50

- (2) バインダー、
- (3) ポリアミド (PA) またはエチレン単位とビニルアルコール単位とを含むコポリマー (EVOH)、
- (4) バインダー、
- (5) HDPE。

【0003】

バインダー層とHDPE層との間に第6層を加えることができる。この第6層はタンク成形で生じた成形屑や規格外れのタンクのスクラップで作られる。すなわち、成形屑や規格外タンクを粉碎し、顆粒にし、得られた顆粒を再融解してタンクの共押出し設備で直接押出し成形に使う。再使用前に粉碎物を融解し、二軸スクリュウ押出機等の押出機で再顆粒

10

化することもできる。
変形例では上記の再生材をタンクの2つの外側層のHDPEに混合する。例えば再生材の顆粒をこれら2層用の新品のHDPE顆粒に混和する。上記再生品は任意に組合せて使用することができる。リサイクル材料の量はタンク全重量の50%までにすることができる。

【0004】

欧州特許第731,308号には、ポリアミドと、ポリアミドマトリックスを有するポリオレフィンと、ポリアミドを含む外側層とからなるチューブが記載されている。ポリアミドをベースとするこれらのチューブはガソリンの輸送、特に自動車タンクからエンジンへのガソリンの輸送に有用であり、また直径が大きいチューブは給油所における分配ポンプ

20

と地下貯蔵タンクとの間の炭化水素の輸送に有用である。
上記特許の別の実施例では内側層と外側層との間にエチレン単位とビニルアルコール単位とを含むポリマー (EVOH) を配置することができる。内側層 / EVOH / バインダー / 外側層の構造物を用いるのが有利である。

欧州特許第742,236号に記載のタンクはガソリンと直接接触するバリヤー層が無く、十分なバリヤー特性を有しているが、ガソリンのロスを少なくしたい場合にはこの構造では不十分である。欧州特許第731,308号には外側層がポリアミドからなり、バリヤー層がガソリンと直接接触するチューブが記載されている。しかし、このポリアミド層はチューブ全体の機械的特性上必要なものである。

【0005】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、各種物品、例えば自動車用ガソリンタンクに有用なバリヤー特性に優れた新規な構造物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の対象は下記(1)~(4)をこの順番で含む構造物にある：

- (1) 高密度ポリエチレン (HDPE) の第1層、
- (2) バインダー層、
- (3) EVOHまたはEVOHをベースとする混合物の第2層、
- (4) ポリアミド (A) またはポリアミド (A) とポリオレフィン (B) との混合物の第3層

40

以下の説明では、第2層または第2層と第3層とを組合せた層を「バリヤー層」という。

【0007】

本発明の他の対象は、上記バリヤー層が貯蔵または輸送される流体と直接接触する上記構造物からなる流体輸送または貯蔵用装置、特にチューブ、タンク、シュート、ボトルおよび容器にある。これらの装置は熱可塑性ポリマーで一般的な方法、例えば共押出または押出しブロー成形法で製造することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

第1層の高密度ポリエチレン (HDPE) はKirk-Othmer、第4版、第17巻

50

、704、724～725頁に記載されている。ASTM D 1248-84では高密度ポリエチレン(HDPE)は密度が少なくとも0.940のエチレンポリマーである。HDPEとはエチレンホモポリマーとエチレンホモポリマーに低比率のオレフィンを加えたコポリマーの両方を意味する。密度は0.940～0.965であるのが有利である。本発明ではHDPEのMFIは0.1～50であるのが有利である。例としては密度が0.958でMFI(g/10、190/2.16kg)が0.9のEltex B 2008(登録商標)、FINAのFinathene(登録商標)MS201B、BASFのLupolen(登録商標)4261 AQが挙げられる。

【0009】

第2層のEVOHコポリマーはエチレン-醃化酢酸ビニルコポリマーともよばれる。本発明で用いられるエチレン-酢酸ビニルコポリマーはエチレン含有率が20～70mol%、好ましくは25～70mol%で、酢酸ビニル成分の醃化度が少なくとも95mol%であるコポリマーである。エチレン含有率が20mol%未満の場合は、高湿度の条件下のバリヤー特性が所望特性にならず、エチレン含有率が70mol%を超えるとバリヤー特性が低下する。加水分解度または醃化度が95mol%以下ではバリヤー特性が犠牲になる。

【0010】

「バリヤー特性」とは気体、液体、特に酸素および自動車用ガソリンに対して非透過性であることを意味する。本発明では特に自動車用ガソリンに対するバリヤーを問題にする。上記の醃化コポリマーの中では高温条件下でのメルトフローインデックスが0.5～100g/10分であるものが特に有用である。MFIは5～30(g/10分、230、2.16kg)から選択するのが有利である。「MFI」は「メルトフローインデックス」の略語であり、熔融状態での流量を示す。

【0011】

この醃化コポリマーは他の成分、例えばプロピレン、イソブテン、 α オクテン、 α ドデセン、 α オクタデセン等の α オレフィン、不飽和カルボン酸またはその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、酸無水物および不飽和スルホン酸またはその塩を低比率で含むことができるということは理解できよう。

EVOHをベースとする混合物ではEVOHがマトリックスを形成する。すなわち、EVOHが少なくとも40重量%、好ましくは50重量%の混合物である。この混合物のほかの成分はポリオレフィン、ポリアミドと、必要に応じて添加される官能性ポリマーの中から選択される。

【0012】

第2層のEVOHをベースとする混合物の第1の例としては下記組成を有する混合物が挙げられる(重量%)：

EVOHコポリマー 55～99.5部、

ポリプロピレンおよび相溶化剤 0.5～45部(相溶化剤に対するポリプロピレンの量比は1～5)。

【0013】

ポリプロピレンのMFIに対するEVOHのMFIの比は5以上、好ましくは5～25であるのが有利である。ポリプロピレンのMFIは0.5～3(g/10分、230、2.16kg)であるのが有利である。有利な一つの形態では相溶化剤が(i)エチレンとグラフトまたは共重合化した不飽和モノマーXとのコポリマーと(ii)ポリアミドとの反応で得られるポリアミドをグラフトしたポリエチレンである。エチレンとグラフトまたは共重合化した不飽和モノマーXとのコポリマーはXが共重合されたもので、エチレン-無水マレイン酸コポリマーおよびエチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸コポリマーの中から選択することができ、これらのコポリマーは0.2～10重量%の無水マレイン酸と0～40重量%のアルキル(メタ)アクリレートとを含む。別の有利な形態では相溶化剤が(i)プロピレンのホモポリマーまたはグラフトまたは共重合化した不飽和モノマーXとのコポリマーと(ii)ポリアミドとの反応で得られるポリアミド

をグラフトしたポリプロピレンである。Xはグラフトされているのが好ましく、モノマーXは不飽和無水カルボン酸、例えば無水マレイン酸であるのが有利である。

【0014】

第2層のEVOHをベースとするこれらの混合物の第2の例としては下記組成を有する混合物が挙げられる(重量%) :

EVOHコポリマー 50~98重量%、

ポリエチレン 1~50重量%

LLDPEポリエチレンまたはメタロセンと、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびメタロセンポリエチレンの中から選択されるポリマーとの混合物に不飽和カルボン酸またはこの酸の官能性誘導体が共グラフト化された相溶化剤 1~15重量%。

10

この相溶化剤はMFI₁₀/MFI₂が5~20であるのが有利である(ここで、MFI₂はASTM規格D 1238に準じて測定した温度 190、荷重2.16kgでの質量メルトフローインデックスであり、MFI₁₀はASTM規格D 1238に準じて測定した温度 190、荷重10kgでの質量メルトフローインデックスである)。

【0015】

第2層のEVOHをベースとする混合物の第3の例としては下記組成を有する混合物が挙げられる(重量%) :

EVOHコポリマー 50~98重量%、

エチレン-アルキル(メタ)アクリレートコポリマー 1~50重量%

(i)エチレンとグラフトまたは共重合された不飽和モノマーXとのコポリマーと

20

(ii)コポリアミドとの反応で得られる相溶化剤 1~15重量%。

エチレンとグラフトまたは共重した不飽和モノマーXとのコポリマーはXが共重合されたもので、エチレンと無水マレイン酸とのコポリマーまたはエチレンとアルキル(メタ)アクリレートと無水マレイン酸とのコポリマーであるのが有利である。これらのコポリマーは0.2~10重量%の無水マレイン酸と0~40重量%のアルキル(メタ)アクリレートとを含むのが有利である。

【0016】

第3層のポリアミド(A)およびポリアミド(A)とポリオレフィン(B)との混合物における「ポリアミド」という用語は下記(a)および(b)の縮合生成物を意味する:

(a) アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸のような1種または複数のアミノ酸またはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリラクタム等の1種または複数のラクタム;

30

(b) ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、ビス(p-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等のジアミンと、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボキシル酸等のジアシッドとの1種または複数の塩または混合物。

ポリアミドの例としてはPA-6およびPA-6,6が挙げられる。

【0017】

コポリマミドを用いることもできる。少なくとも2種の α , ω -アミノカルボン酸または2種のラクタムまたは1種のラクタムと1種の α , ω -アミノカルボン酸との縮合で得られるコポリアミドが挙げられる。少なくとも1種の α , ω -アミノカルボン酸(またはラクタム)と少なくとも1種のジアミンと少なくとも1種のジカルボン酸との縮合で得られるコポリアミドも挙げられる。

40

ラクタムの例としては、置換されていてもよい3~12個の炭素原子を主環に有するラクタムが挙げられる。例としては、 β , β -ジメチルプロピオラクタム、 α , α -ジメチルプロピオラクタム、アミロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタムおよびラウリルラクタムが挙げられる。

【0018】

α , ω -アミノカルボン酸の例としてはアミノウンデカノン酸およびアミノドデカノン酸

50

が挙げられる。ジカルボン酸の例としてはアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、ブタンジオン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、スルホイソフタル酸のナトリウムまたはリチウム塩、ダイマー化された脂肪酸（これらのダイマー化された脂肪酸はダイマーの含有率が少なくとも98%であり、好ましくは水素添加される）およびドデカンジオン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ が挙げられる。

【0019】

ジアミンは6~12個の原子を有する脂肪族ジアミンにすることができ、芳香族および/または環状不飽和脂肪族ジアミンにすることもできる。例としてはヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、テトラメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,5-ジアミノヘキサン、2,2,4-トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、ジアミンポリオール、イソフォロンジアミン（IPD）、メチルペンタメチレンジアミン（MPDM）、ビス（アミノ-シクロヘキシル）メタン（BACM）およびビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン（BMACM）が挙げられる。

10

【0020】

コポリアミドの例としてはカプロラクタムとラウリルラクタムとのコポリマー（PA6/12）、カプロラクタムとアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー（PA6/6-6）、カプロラクタムとラウリルラクタムとアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー（PA6/12/6-6）、カプロラクタムとラウリルラクタムと11-アミノウンデカノン酸とアゼライン酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー（PA6/6-9/11/12）、カプロラクタムとラウリルラクタムと11-アミノウンデカノン酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー（PA6/6-6/11/12）、およびラウリルラクタムとアゼライン酸とヘキサメチレンジアミンとのコポリマー（PA6-9/12）が挙げられる。

20

【0021】

コポリアミドはPA6/12およびPA6/6-6から選択するのが好ましい。これらのコポリアミドの利点は融点がPA6の融点より低いことにある。

融点をもたない非晶質ポリアミドを用いることもできる。

本発明のポリアミドおよびポリアミドとポリオレフィンとの混合物のMFIは当業者に公知の規則に従ってポリアミドの融点より15~20 高い温度で測定される。PA6をベースとする混合物ではMFIは235、2.16kgの荷重下で測定される。PA6-6をベースとする混合物ではMFIは275、1kgの荷重下で測定される。

30

【0022】

ポリアミドの混合物を用いることもできる。各ポリアミドのMFIは1~50g/10分であるのが有利である。

ポリアミド（A）の一部をポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーに代えることもできる。すなわち、少なくとも1種の上記ポリアミドと、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含む少なくとも1種のコポリマーとの混合物を用いても本発明から逸脱するものではない。

【0023】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーは下記（1）~（3）のような反応性末端基を有するポリアミド単位と反応性末端基を有するポリエーテル単位との共重縮合で得られる：

40

（1）ジアミン鎖末端を有するポリアミド単位と、ジカルボン鎖末端を有するポリオキシアルキレン単位、

（2）ジカルボン鎖末端を有するポリアミド単位と、ポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシル化 α, ω -ポリオキシアルキレン単位をシアノエチル化および水素添加して得られるジアミン鎖末端を有するポリオキシアルキレン単位、

（3）ジカルボン鎖末端を有するポリアミド単位と、ポリエーテルジオール（この場合に得られる生成物を特にポリエーテルエステルアミドという）。これらのコポリマーを用い

50

るのが好ましい。

【0024】

ジカルボン鎖末端を有するポリアミド単位は例えば連鎖制限剤のジカルボン酸の存在下での α 、 ω -アミノカルボン酸、ラクタムまたはジカルボン酸とジアミンとの縮合で得られる。

ポリエーテルは例えばポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、またはポリテトラメチレングリコール (PTMG) にすることができる。後者はポリテトラヒドロフラン (PTHF) とよばれる。

【0025】

ポリアミド単位の数平均分子量 M_n は300~15,000、好ましくは600~5000である。ポリエーテル単位の分子量 M_n は100~6000、好ましくは200~3000である。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーはランダムに分散する単位を含んでいてもよい。これらのポリマーはポリエーテルおよびポリアミドブロック先駆体の同時反応で製造することができる。

例えば、ポリエーテルジオールと、ラクタム(または α 、 ω -アミノ酸)と、連鎖制限剤のジアシッドとを少量の水の存在下で反応させることができる。基本的に種々の長さのポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するポリマーが得られ、各種の成分をポリマー鎖中にランダムに反応させ、分散させることができる。

【0026】

予備調製したポリアミド単位とポリエーテル単位との共重合で得られ場合でも1段階法の反応で得られる場合でもポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むこれらのポリマーは例えばDショアー硬度が20~75、好ましくは30~70で、初期濃度0.8g/100ml、250のメタクレゾール中で測定した固有粘度は0.8~2.5である。MFI値は5~50(235、1kgの荷重下)にすることができる。

【0027】

ポリエーテルジオールブロックをそのまま用い、カルボキシ末端基を有するポリアミドブロックと共重合するか、アミノ化してポリエーテルジアミンに変換し、カルボキシ末端基を有するポリアミドブロックと縮合する。ポリエーテルジオールブロックはポリアミド先駆体および連鎖制限剤と混合してランダムに分散する単位を有するポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーを作ることができる。

【0028】

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むポリマーは米国特許第4,331,786号、米国特許第4,115,475号、米国特許第4,195,015号、米国特許第4,839,441号、米国特許第4,864,014号、米国特許第4,230,838号および米国特許第4,332,920号に記載されている。

ポリアミドの量に対するポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーの比は重量基準で10/90~60/40であるのが有利である。例えば、(i)PA6と(ii)PA6ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物およびPA12ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物が挙げられる。

【0029】

第3層のポリアミド(A)とポリオレフィン(B)との混合物におけるポリオレフィン(B)は官能化してもよく、また、少なくとも1種の官能化ポリオレフィンおよび/または少なくとも1種の官能化されていないポリオレフィンとの混合物でもよい。官能化ポリオレフィン(B1)および官能化されていないポリオレフィン(B2)を以下に簡単に説明する。

【0030】

官能化されていないポリオレフィン(B2)は一般に α オレフィンまたはジオレフィンのホモポリマーまたはコポリマー、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテンまたはブタジエンである。例としては下記を挙げるることができる：

10

20

30

40

50

(1) ポリエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、特に LDPE、HDPE、LLDPE (直鎖低密度ポリエチレン)、VLDPE (超低密度ポリエチレン) およびメタロセンポリエチレン、

(2) プロピレンのホモポリマーまたはコポリマー、

(3) エチレン/ α オレフィンコポリマー、例えばエチレン/プロピレン、EPR (エチレン-プロピレン-ゴム) およびエチレン/プロピレン/ジエン (EPDM)、

【0031】

(4) スチレン/エチレン-ブテン/スチレンブロックコポリマー (SEBS)、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー (SBS)、スチレン/イソプレン/スチレンブロックコポリマー (SIS) またはスチレン/エチレン-プロピレン/スチレン (SEPS) ブロックコポリマー。

10

(5) エチレンと、アルキル (メタ) アクリレート (例えばメチルアクリレート) 等の不飽和カルボン酸の塩またはエステルまたは酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステルまたは酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステルの中から選択される少なくとも1種の化合物とのコポリマー。モノマーの比率は40重量%以下にすることができる。

【0032】

官能化ポリオレフィン (B1) は反応性の単位 (官能価) を含む α オレフィンポリマーにすることができる。反応性の単位は酸、無水物またはエポキシ官能基である。例としては上記ポリオレフィン (B2) にグリシジル (メタ) アクリレート等の不飽和エポキシド、(メタ) アクリル酸等のカルボン酸またはそれに対応する塩またはエステル (後者はZn等の金属で完全または部分的に中和することができる) あるいは無水マレイン酸等の無水カルボン酸をグラフトまたは共重合または3元共重合化したものが挙げられる。官能化ポリオレフィン例えばPE/EPR混合物であり、その重量比は広範囲、例えば40/60~90/10に変えることができる。この混合物に例えば0.01~5重量%のグラフト化度で無水物、特に無水マレイン酸を共グラフト化する。

20

【0033】

官能化ポリオレフィン (B1) は無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートを例えば0.01~5重量%のグラフト化度でグラフトした下記の (コ) ポリマーの中から選択することができる。

(1) PE、PP、例えば35~80重量%のエチレンを含むエチレンとプロピレン、ブテン、ヘキセンまたはオクテンとのコポリマー、

30

(2) エチレン/ α オレフィンコポリマー例えばエチレン/プロピレンコポリマー、EPR (エチレン-プロピレン-ゴム) およびエチレン/プロピレン/ジエン (EPDM) コポリマー。

【0034】

(3) スチレン/エチレン-ブテン/スチレンブロックコポリマー (SEBS)、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー (SBS)、スチレン/イソプレン/スチレンブロックコポリマー (SIS) またはスチレン/エチレン-プロピレン/スチレンブロックコポリマー (SEPS)。

(4) 40重量%以下の酢酸ビニルを含むエチレン-酢酸ビニル (EVA) コポリマー。

40

(5) 40重量%以下のアルキル (メタ) アクリレートを含むエチレンとアルキル (メタ) アクリレートとのコポリマー。

(6) 40重量%以下のモノマーを含むエチレン-酢酸ビニル (EVA) およびアルキル (メタ) アクリレートコポリマー。

【0035】

官能化ポリオレフィン (B1) は無水マレイン酸をグラフトした後にモノアミノポリアミド (またはポリアミドオリゴマー) (欧州特許第0,342,066号に記載の化合物) と縮合したプロピレンを主として含むエチレン/プロピレンコポリマーの中から選択することもできる。

官能化ポリオレフィン (B1) は少なくとも下記の単位のコポリマーまたはターポリマー

50

にすることもできる：(1)エチレン、(2)アルキル(メタ)アクリレートまたは飽和カルボン酸ビニルエステルおよび(3)無水マレイン酸または(メタ)アクリル酸等の無水物またはグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ。このタイプの官能化ポリオレフィンの例としてはエチレンが好ましくは少なくとも60重量%で、ターモノマー(官能基)が例えば0.1~10重量%のコポリマーである下記のコポリマーが挙げられる：

【0036】

(1)エチレン/アルキル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸または無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートコポリマー、

(2)エチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートコポリマー、

(3)エチレン/酢酸ビニルまたはアルキル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸または無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートコポリマー。

【0037】

上記コポリマーでは(メタ)アクリル酸をZnまたはLiで塩にすることができる。

(B1)または(B2)の「アルキル(メタ)アクリレート」はC1~C8のアルキルメタクリレートおよびアクリレートを示し、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートの中から選択することができる。

【0038】

上記のポリオレフィン(B1)は任意の方法または架橋剤(ジエポキシ、ジアシッド、ペルオキシド等)で架橋することもできる。「官能化ポリオレフィン」という用語は上記ポリオレフィンおよび上記ポリオレフィン(または互いに反応可能な少なくとも2種の官能化ポリオレフィンの混合物)と反応可能なジアシッド、ジアンヒドリド、ジエポキシ等の二官能性成分との混合物をさらに含むものである。

上記のコポリマー(B1)および(B2)はランダムまたはブロックで共重合でき、線形または分岐した構造を有することができる。

【0039】

これらのポリオレフィンの分子量、MFI指数および密度は広範囲に変えることもできることは当業者には理解できよう。MFI(メルトフローインデックス)は熔融状態での流れ速度である。これはASTM規格1238に準じて測定される。

官能化されていないポリオレフィン(B2)はポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーおよびエチレンのホモポリマーまたはエチレンと、ブテン、ヘキセン、オクテンまたは4-メチル-1-ペンテン等の高級 α オレフィンタイプのコモノマーとのコポリマーの中から選択される。例えば、PP、高密度PE、中密度PE、直鎖低密度PE、低密度PEおよび超低密度PEが挙げられる。これらのポリエチレンは「チーグラー」タイプの触媒または最近ではいわゆる「メタロセン」触媒によって「ラジカル」法で製造されることは当業者に知られている。

【0040】

官能化ポリオレフィン(B1)は α オレフィン単位と反応性極性官能基、例えばエポキシ、カルボン酸または無水カルボン酸官能基を有する単位とを有する任意のポリマーの中から選択される。このようなポリマーの例としてはエチレンとアルキルアクリレートと無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレート、例えば本出願人の製品Lotader(登録商標)または無水マレイン酸がグラフトされたポリオレフィン、例えば本出願人の製品Orevac(登録商標)とのターポリマーならびにエチレンとアルキルアクリレートと(メタ)アクリル酸とのターポリマーが挙げられる。無水カルボン酸をグラフトした後にポリアミドまたはモノアミノポリアミドオリゴマーと縮合したポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーも挙げられる。

【0041】

(A)のMFIおよび(B1)および(B2)のMFIは広範囲に変えることができるが

10

20

30

40

50

、(B)の分散を容易にするために(A)のMFIを(B)のMFIよりも大きくすることが勧められる。

(B)が低比率、例えば10～15部の場合、官能化されていないポリオレフィン(B2)を用いるだけで十分である。相(B)中の(B2)および(B1)の比率は(B1)に存在する官能基の量およびそれらの反応性に依存する。(B1)/(B2)重量比は5/35～15/25にするのが有利である。(B)が低比率の場合にはポリオレフィン(B1)の単一の混合物を用いて架橋を達成することもできる。

【0042】

本発明の好ましい第1の形態ではポリオレフィン(B)は、(i)高密度ポリエチレン(HDPE)と、(ii)ポリエチレン(C1)とエラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー(C2)との混合物(C1)+(C2)に不飽和カルボン酸が共グラフトしたものとなる。

10

本発明の第1の形態の変形例では、ポリオレフィン(B)は、(i)高密度ポリエチレン(HDPE)と、(ii)不飽和カルボン酸がグラフトされたエラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー(C2)と、(iii)エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー(C'2)とからなる。

【0043】

本発明の好ましい第2の形態では、ポリオレフィン(B)は、(i)ポリプロピレンと、(ii)ポリアミド(C4)をプロピレンとグラフトまたは共重した不飽和モノマーXとを含むコポリマー(C3)と反応させて得られるポリオレフィンとからなる。

20

本発明の好ましい第3の形態では、ポリオレフィン(B)は、(i)LLDPE、VLDPEまたはメタロセンタイプのポリエチレンと、(ii)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸コポリマーとからなる。

【0044】

本発明の好ましい第4の形態では、ポリアミド(A)は、(i)ポリアミドと(ii)PA6ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物および(i)ポリアミドと(ii)PA12ブロックとPTMGブロックとを含むコポリマーとの混合物から選択され、

コポリマーとポリアミドとの量比が10/90～60/40である。第1変形例では、ポリオレフィン(B)はLLDPE、VLDPEまたはメタロセンタイプのポリエチレンおよび(ii)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート-無水マレイン酸コポリマーからなる。第2変形例ではポリオレフィン(B)は少なくとも50mol%のエチレン単位を含み且つ反応して架橋相を生成することができる2種の官能性ポリマーからなる。

30

【0045】

第1の形態では下記比率(重量%)が有利である：

ポリアミド 60～70%、

(C1)と(C2)の共グラフト混合物 5～15%、

残部は高密度ポリエチレンである。

高密度ポリエチレンは密度が0.940～0.965で、MFIが0.1～5g/10分(190、2.16kg)であるのが有利である。

40

ポリエチレン(C1)は前記ポリエチレンの中から選択できる。(C1)は密度が0.940～0.965の高密度ポリエチレン(HDPE)であるのが有利である。(C1)のMFIは0.1～3g/10分(190、2.16kg)である。

【0046】

コポリマー(C2)は例えばエチレン/プロピレンエラストマー(EPR)またはエチレン/プロピレン/ジエンエラストマー(EPM)にすることができる。(C2)を超低密度のポリエチレン(VLDPE)、例えばエチレンのホモポリマーまたはエチレンと α -オレフィンとのコポリマーにすることもできる。(C2)はエチレンと、(i)不飽和カルボン酸、その塩およびエステル、(ii)飽和カルボン酸のビニルエステル、(iii)

50

i) 不飽和ジカルボン酸、その塩、エステル、半エステルおよび無水物の中から選択される少なくとも一種とのコポリマーでもよい。(C2)はEPRであるのが有利である。

40～5部の(C2)に対して60～95部の(C1)を用いるのが有利である。

【0047】

(C1)と(C2)の混合物に不飽和カルボン酸をグラフトする。すなわち、(C1)と(C2)に共グラフトする。不飽和カルボン酸の官能性誘導体を用いても本発明から逸脱するものではない。不飽和カルボン酸は2～20個の炭素原子を含むもので、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸が挙げられる。これらの酸の官能性誘導体には例えば不飽和カルボン酸の無水物、エステル誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体および金属塩(アルカリ金属塩等)がある。

10

【0048】

特に好ましいグラフトモノマーは4～10個の炭素原子を有する不飽和ジカルボン酸とその誘導体、特にその無水物である。これらのグラフトモノマーは例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリル琥珀酸、4-シクロヘキシ-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキシ-1,2-ジカルボン酸、ビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、x-メチルビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリル琥珀酸、4-シクロヘキシ-1,2-ジカルボン酸、4-メチレン-4-シクロヘキシ-1,2-ジカルボン酸、ビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸およびx-メチルビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸から成る。無水マレイン酸を用いるのが有利である。

20

【0049】

(C1)と(C2)の混合物には種々の方法でグラフトモノマーをグラフトさせることができる。例えば、ポリマー(C1)と(C2)をラジカル発生剤を含むまたは含まない溶媒の存在下または不存在下で約150 から300 の高温に加熱してグラフトすることができる。

前記方法で得られるグラフト化された(C1)と(C2)との混合物では、グラフトモノマーの量を適当に選択できるが、好ましくはグラフトされた(C1)と(C2)の重量に対して0.01～10%、好ましくは600ppm～2%にする。グラフト化モノマーの量は琥珀酸基をFTIR分光分析法で定量して求めることができる。共グラフトされた(C1)と(C2)との混合物のMFIは5～30g/10分(190、2.16kg)、好ましくは13～20g/10分である。

30

【0050】

共グラフトされた(C1)と(C2)の混合物はMFI₁₀/MFI₂比が18.5以上であるのが有利である(MFI₁₀は10kg荷重下、190での流れ指数である、MFI₂は2.16kg荷重下での流れ指数である)。共グラフト化した(C1)と(C2)のポリマー混合物のMFI₂₀は24以下であるのが有利である(MFI₂₀は190、21.6kg荷重下での流れ指数である)。

【0051】

第1の形態の変形例では下記比率(重量%)が有利である：

40

ポリアミド 60～70%、

グラフト化(C2) 5～10%、

グラフト化(C'2) 5～10%、

残部は高密度ポリエチレンである。

(C2)はEPRまたはEPDMであるのが有利である。

(C'2)は70～75重量%のエチレンを含むEPRであるのが有利である。

【0052】

本発明の2番目の形態では下記比率(重量%)が有利である：

ポリアミド 60～70%

ポリプロピレン 20～30%

50

ポリアミド (C4) と、プロピレンとグラフトまたは共重した不飽和モノマー X とのコポリマー (C3) との反応で得られるポリオレフィン 3 ~ 10 %。

ポリプロピレンの MFI は 0.5 g / 10 分以下 (230、2.16 kg)、好ましくは 0.1 ~ 0.5 g / 10 分であるのが有利である。そのようなポリプロピレンは欧州特許第 647, 681 号に記載されている。

【0053】

以下、本発明の第2の形態のグラフト化物を説明する。まず (C3) を作る。(C3) はプロピレンと不飽和モノマー X とのコポリマーまたは不飽和モノマー X をグラフトしたポリプロピレンにすることができる。X はプロピレンと共重合できるか、ポリプロピレンにグラフトでき、ポリアミドと反応可能な官能基 (この官能基は例えばカルボン酸、ジカルボン酸無水物またはエポキシド等にすることができる) を有する任意の不飽和モノマーである。モノマー X の例としては (メタ) アクリル酸、無水マレイン酸およびグリシジル (メタ) アクリレート等の不飽和エポキシドが挙げられる。無水マレイン酸を用いるのが有利である。グラフトされたポリプロピレンではポリプロピレンのホモポリマーまたは主成分がプロピレンであるエチレン - プロピレンコポリマー等のコポリマーに X をグラフトすることができる。(C3) では X がグラフトされているのが有利である。グラフト操作自体は公知のものである。

【0054】

(C4) はポリアミドまたはポリアミドオリゴマーにすることができる。ポリアミドオリゴマーは欧州特許第 342, 066 号およびフランス国特許第 2, 291, 225 号に記載されている。ポリアミド (またはオリゴマー) (C4) は上記モノマーの縮合生成物である。ポリアミドの混合物を用いることもができる。PA-6、PA-11、PA12、6 単位と 12 単位とのコポリアミド (PA-6 / 12) およびカプロラクタム、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸 (PA-6 / 6.6) をベースとするコポリアミドを用いるのが有利である。ポリアミドまたはオリゴマー (C4) は酸、アミンまたはモノアミン末端を含むことができる。ポリアミドがモノアミン末端を有するようにするには下記の連鎖制限剤を用いればよい：

【0055】



(ここで、 R_1 は水素または 20 個以下の炭素原子を含む線形または分岐したアルキル基であり、 R_2 は 20 個以下の炭素原子を含む線形または分岐したアルキルまたはアルケニル基、飽和または不飽和脂環基、芳香基またはこれらを組み合わせた基である)。

この連鎖制限剤は例えばラウリルアミンまたはオレイルアミンにすることができる。

【0056】

(C4) は PA-6、PA-11 または PA12 にするのが好ましい。C3 + C4 の C4 の重量比は 0.1 ~ 60 % であるのが好ましい。(C3) と (C4) との反応は溶融状態で行うのが好ましく、例えば (C3) と (C4) を押出し機で一般に 230 ~ 250 の温度で混合して反応させることができる。溶融材料の押出し機中の平均滞留時間は 10 秒 ~ 3 分、好ましくは 1 ~ 2 分にする。

【0057】

第3の態様では下記比率 (重量 %) が有利である：

ポリアミド 60 ~ 70 %

エチレン - アルキル (メタ) アクリレート無水マレイン酸コポリマー 5 ~ 15 %

残部は LLDPE, VLDPE またはメタロセンタイプのポリエチレン (ポリエチレンの密度は 0.870 ~ 0.925、MFI は 0.1 ~ 5 / 10 分 (190、2.16 kg) であるのが有利である)。

【0058】

エチレン - アルキル (メタ) アクリレート無水マレイン酸コポリマーは 0.2 ~ 10 重量 % の無水マレイン酸と、40 重量 % 以下、好ましくは 5 ~ 40 重量 % のアルキル (メタ) アクリレートとを含むのが有利である。MFI は 2 ~ 100 / 10 分 (190、2.1

10

20

30

40

50

6 k g) である。アルキル (メタ) アクリレートは上記のものである。融点は 8 0 ~ 1 2 0 である。このコポリマーは市販されている。これらのコポリマーは 2 0 0 ~ 2 5 0 0 バールの圧力でラジカル重合で製造される。

【 0 0 5 9 】

本発明の 4 番目の形態では下記比率 (重量 %) が有利である :

第 1 の変形例では、

ポリアミドとポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーとの混合物
6 0 ~ 7 0 %

エチレン - アルキル (メタ) アクリレート無水マレイン酸コポリマー 5 ~ 1 5 %

残部は L L D P E , V L D P E またはメタロセンタイプのポリエチレン (ポリエチレンの
密度は 0 . 8 7 0 ~ 0 . 9 2 5 、 M F I は 0 . 1 ~ 5 / 1 0 分 (1 9 0 、 2 . 1 6 k g
) であるのが有利である) 。

10

【 0 0 6 0 】

エチレン - アルキル (メタ) アクリレート無水マレイン酸コポリマーは 0 . 2 ~ 1 0 重量 % の無水マレイン酸と、 4 0 重量 % 以下、好ましくは 5 ~ 4 0 重量 % のアルキル (メタ) アクリレートとを含むのが有利である。M F I は 2 ~ 1 0 0 / 1 0 分 (1 9 0 、 2 . 1 6 k g) である。アルキル (メタ) アクリレートは上記のものである。融点は 8 0 ~ 1 2 0 である。このコポリマーも市販されている。これらのコポリマーは 2 0 0 ~ 2 5 0 0 バールの圧力でラジカル重合で製造される。

【 0 0 6 1 】

20

第 2 の変形例では、

ポリアミドとポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーとの混合物
4 0 ~ 9 5 %

エチレン - アルキル (メタ) アクリレート無水マレイン酸コポリマーと、エチレン - アルキル (メタ) アクリレート - グリシジルメタクリレートコポリマーとの混合物 6 0 ~ 5 % 。

【 0 0 6 2 】

無水物とのコポリマーは第 1 の変形例で定義したものである。エチレン - アルキル (メタ) アクリレート / グリシジルメタクリレートコポリマーは 4 0 重量 % 以下、好ましくは 5 ~ 4 0 重量 % のアルキル (メタ) アクリレートと、 1 0 重量 % 以下、好ましくは 0 . 1 ~ 8 重量 % のエポキシドとを含むことができる。アルキル (メタ) アクリレートはメチル (メタ) アクリレート、エチルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートおよび 2 - エチルヘキシルアクリレートから選択するのが有利である。アルキル (メタ) アクリレートの量は 2 0 ~ 3 5 % であるのが好ましい。M F I は 5 ~ 1 0 0 (g / 1 0 分、 1 9 0 、 2 . 1 6 k g) で、融点は 6 0 ~ 1 1 0 である。このコポリマーはモノマーのラジカル重合で製造することができる。

30

【 0 0 6 3 】

エポキシ官能基と無水物官能基との反応を加速するために触媒を添加することができる。エポキシ官能基と無水物官能基との反応を加速することができる化合物の中では特に下記
のものが挙げられる :

40

(1) 第三アミン、例えばジメチルラウリルアミン、ジメチルステアリルアミン、N - ブチルモルホリン、N , N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン、1 - メチルイミダゾール、テトラメチルエチルヒドラジン、N , N - ジメチルピペラジン、N , N , N ' , N ' - テトラメチル - 1 , 6 - ヘキサンジアミン、ジメチルタロウアミンとして知られる 1 6 ~ 1 8 個の炭素原子を含む第三アミンの混合物、

(2) 第三ホスフィン、例えばトリフェニル - ホスフィン

(3) アルキルジチオカルバミン酸亜鉛

(4) 酸。

【 0 0 6 4 】

50

第3層の混合物は熱可塑性ポリマーで一般的な装置で各成分を熔融状態で一緒に混合して製造することができる。

第1層は従来技術で説明したように新品のHDPE層と、輸送または貯蔵用装置の製造時に生じた屑または規格外品から得られるリサイクル層とで構成することができる。このリサイクル層はバインダー層側にある。以下、本明細書ではこれらの2つの層を簡単に「第1層」とよぶ。

【0065】

第1層の厚さは2～10mmにし、第2層の厚さは30～500μmにし、第3層の厚さは30μm～2mmにすることができる。タンクは合計厚さが一般に3～10mmである。

10

バインダー層は第2層と第3層との間に配置することができる。バインダーの例としては前記の官能化ポリオレフィン(B1)が挙げられる。第1層と第2層との間のバインダーと、第2層と第3層との間のバインダーとは同一でも異なってもよい。以下のバインダーの説明において「ポリエチレン」とはホモポリマーとコポリマーの両方を意味し、ポリエチレンは第3層のポリオレフィンで挙げたものである。

バインダーの第1の例としては、第3層の好ましい第1の形態で挙げた共グラフト化された(C1)と(C2)との混合物が挙げられる。

【0066】

バインダーの第2の例としては、下記(1)および(2)：

(1) 密度が0.910～0.940のポリエチレン(D1)と、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびメタロセンポリエチレンの中から選択されるポリマー(D2)との混合物(D1)+(D2)に不飽和カルボン酸を共グラフトしたポリマー(D) 5～30部と、

20

(2) 密度が0.910～0.930のポリエチレン(E) 95～70部と、
からなり、(D)+(E)の混合物が下記特性(i)～(iii)を有する混合物が挙げられる：

(i) 密度=0.910～0.930、

(ii) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率=30～10,000ppm、

(iii) MFI(メルトフローインデックス)(ASTM D 1238、190/2.16kg)=0.1～3g/10分。

30

【0067】

バインダーの密度は0.915～0.920であるのが有利である。(D1)および(E)は好ましくは同じモノマーを有するLLDPEであるのが有利である。このモノマーは1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-ブテンの中から選択することができる。

バインダーの第3の例としては、下記(1)および(2)：

(1) 密度が0.935～0.980のポリエチレン(F1)と、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー(F2)との混合物(F1)+(F2)に不飽和カルボン酸を共グラフト化したポリマー(F) 5～30部と、

(2) 密度が0.930～0.950のポリエチレン(G) 95～70部と、
からなり、(F)+(G)の混合物が下記特性(i)～(iii)を有する混合物が挙げられる：

40

(i) 密度=0.930～0.950、

(ii) グラフトされた不飽和カルボン酸の含有率=30～10,000ppm、

(iii) MFI(メルトフローインデックス)(ASTM D 1238、190/2.16kg)=5～100g/10分。

【0068】

バインダーの第4の例としては、MFIが0.1～3で、密度が0.920～0.930の無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンであって、90でn-デカンに不溶な部分が2～40重量%であるポリエチレンが挙げられる。n-デカンに不溶な部分を求める

50

ためにはグラフト化ポリエチレンを 140 で n - デカンに溶解し、90 に冷却し、この温度で沈殿した生成物を濾過する。不溶分の含有率は沈殿率（重量％）であり、これを 90 で濾過して回収する。不溶含有率が 2 ~ 40 % の場合にはこのバインダーのガソリンに対する耐性は良い。

【0069】

グラフト化ポリエチレンはグラフト化されていないポリエチレンに希釈され、バインダーは密度が 0.930 ~ 0.980 の 2 ~ 30 部のグラフト化ポリエチレンと、密度が 0.910 ~ 0.940、好ましくは 0.915 ~ 0.935 の 70 ~ 98 部のグラフト化されていないポリエチレンとの混合物であるのが有利である。

【0070】

バインダーの第 5 の例としては、

(1) 密度が 0.9 以上のポリエチレンのホモまたはコポリマー (J) 50 ~ 100 部と、

(2) ポリプロピレンのホモまたはコポリマー (K1)、ポリ(1-ブテン)のホモまたはコポリマー (K2) およびポリスチレンのホモまたはコポリマー (K3) の中から選択されるポリマー (K) 0 ~ 50 部と、
からなり、

(3) (J) + (K) の量が 100 部であり、

(4) (J) + (K) の混合物に少なくとも 0.5 重量%の官能性モノマーがグラフトされ、

(5) このグラフト化混合物自身は少なくとも 1 種のポリエチレンのホモまたはコポリマー (L) あるいは少なくとも 1 種のエラストマー特性を有するポリマー (M) あるいは (L) と (M) との混合物の中に希釈されている混合物が挙げられる。

【0071】

本発明の一形態では、(J) は密度が 0.91 ~ 0.930 の LLDPE であり、このモノマーは 4 ~ 8 個の炭素原子を含む。本発明の別の形態では (K) は密度が少なくとも 0.945、好ましくは 0.950 ~ 0.980 の HDPE であるのが有利である。

官能性モノマーは無水マレイン酸であり、その含有率は (J) + (K) の 1 ~ 5 重量%であるのが有利である。

(L) はモノマーが 4 ~ 8 個の炭素原子を有し、密度が好ましくは少なくとも 0.9、好ましくは 0.910 ~ 0.930 の LLDPE であるのが有利である。

(J) + (K) の量 3 ~ 25 部に対して (L) または (M) または (L) + (M) の量は 97 ~ 75 部であり、(J) + (K) + (L) + (M) の量は 100 部である。

【0072】

バインダーの第 6 の例としては、HDPE、LLDPE、VLDPE または LDPE タイプのポリエチレンと、5 ~ 35 % のグラフト化メタロセンポリエチレンと、0 ~ 35 % のエラストマーとからなる混合物（合計 100 %）が挙げられる。

【0073】

バインダーの第 7 の例としては、

(1) 少なくとも 1 種のポリエチレンまたはエチレンコポリマーと、

(2) ポリプロピレンまたはプロピレンコポリマー、ポリ(1-ブテン)のホモまたはコポリマー、ポリスチレンのホモまたはコポリマーの中から選択される少なくとも 1 種のポリマー、好ましくはポリプロピレンとからなり、

この混合物に官能性モノマーがグラフトされ、必要に応じてさらにこのグラフト化混合物自身が少なくとも 1 種のポリオレフィンまたは少なくとも 1 種のエラストマー特性を有するポリマーまたはこれらの混合物の中に希釈されている。グラフトされた上記混合物ではポリエチレンはこの混合物の少なくとも 50 %、好ましくは 60 ~ 90 重量%である混合物が好ましい。

【0074】

官能性モノマーはカルボン酸およびその誘導体、酸塩化物、イソシアネート、オキサゾ

10

20

30

40

50

リン、エポキシド、アミンまたはヒドロキシドの中から選択され、好ましくは不飽和ジカルボン酸無水物であるのが有利である。

バインダーの第8の例としては、

- (1) 少なくとも1種のLLDPEまたはVLDPEポリエチレンと、
- (2) エチレン-プロピレンコポリマーおよびエチレン-ブテンコポリマーから選択されるエチレンをベースとする少なくとも1種のエラストマーとからなり、
- (3) このポリエチレンとエラストマーとの混合物に不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の官能性誘導体がグラフトされ、
- (4) この共グラフト化混合物はポリエチレンのホモまたはコポリマーおよびスチレンのブロックコポリマーから選択されるポリマー中に希釈されている混合物が挙げられる。

10

このバインダーは、

- (a) エチレン含有率が少なくとも70mol%であり、
- (b) カルボン酸またはその誘導体の含有率が0.01~10重量%であり、
- (c) MFI_{10} / MFI_2 が5~20である(ここで、 MFI_2 はASTM規格D 1238に準じて測定された温度190、荷重2.16kgでのメルトフローインデックスであり、 MFI_{10} はASTM規格D 1238に準じて測定された温度190、荷重10kgでのメルトフローインデックスである)。

【0075】

本発明構造物のバインダー層を含む各層は下記(1)~(7)の中から選択される少なくとも一つの添加物をさらに含むことができる：

20

- (1) 充填剤(無機充填剤、難燃性充填剤等)
- (2) 繊維
- (3) 染料
- (4) 顔料
- (5) 蛍光増白剤
- (6) 酸化防止剤
- (7) 耐UV安定化剤。

【0076】

【実施例】

下記化合物を用いた：

30

EVOH D：29mol%のエチレンを含み、 MFI_8 (210、2.16kg)、融点188、結晶化温度136、 T_g (ガラス繊維温度)62のエチレンビニルアルコールコポリマー。

Orgalloloy (登録商標)とよばれる第3層用のポリアミドとポリオレフィンとの混合物。これは下記の化合物から作った。

【0077】

ポリアミド(A)

PA1：粘度中位、融点196、ASTM 1238に準じた235、1kgの荷重下の流れ指数4.4g/10分のコポリアミド6/6-6。

PA2：粘度中位、融点196、ASTM 1238に準じた235、1kgの荷重下の流れ指数6.6g/10分のコポリアミド6/6-6。

40

ポリオレフィン(B2)

LLDPE：ISO 1872/1に準じた密度0.920kg/l、ASTM 1238に準じた190、2.16kgの荷重下の流れ指数1g/10分の直鎖低密度ポリエチレン

HDPPE：ISO 1872/1に準じた密度0.952kg/l、ASTM 1238に準じた190、2.16kgの荷重下の流れ指数0.4g/10分の高密度ポリエチレン。

【0078】

ポリオレフィン(B1)

50

B 1 - 1 : これは無水マレイン酸含有率が 3 0 0 0 p p m で、A S T M 1 2 3 8 に準じた 1 9 0 、 2 . 1 6 k g の荷重下の流れ指数が 1 g / 1 0 分の担体 P E である。

酸化防止剤

A n t i 1 : ヒンダードフェノールタイプの酸化防止剤。

A n t i 2 : 亜リン酸塩タイプの第 2 酸化防止剤。

【 0 0 7 9 】

コポリアミド、ポリオレフィン、および官能性ポリオレフィンを 3 つの独立した秤量装置を介して（または単純に各種顆粒を乾燥予備混合して）ダイ径が 4 0 m m、L / D = 4 0（スリーブ数 9 + 支柱数 4、すなわち 1 0 の全スリーブの長さ）のウエルナー P f l e i d e r e r 二軸スクリー回転共押出機のホッパーに導入する。押出機の合計流量は 5 0 k g / 時であり、スクリーの回転速度は 1 5 0 回転 / 分であり、スリーブ 3 / 4、6 / 7、7 / 8、ダイの出口での材料の温度はそれぞれ 2 4 5、2 6 3、2 6 5、2 7 6 である。押出棒を顆粒化し、8 0 のオーブンで 8 時間真空乾燥する。

〔表 1〕は各組成を示す（重量比）。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

化合物	Orgalloy C1	Orgalloy C2	Orgalloy C3	Orgalloy C4
PA1	64.3	64.3		
PA2			64.3	64.3
LLDPE	27		27	
HDPE		27		27
B1-1	8	8	8	8
Anti 1	0.5	0.5	0.5	0.5
Anti 2	0.2	0.2	0.2	0.2

【 0 0 8 1 】

O r g a l l o y（登録商標）1 : 第 3 層の好ましい第 3 の形態に対応する下記組成（重量）を有するポリアミド 6 とポリオレフィンとの混合物である：

P A 6 6 5 部

M F I 0 . 9 g / 1 0 分、密度 0 . 9 2 0 の直鎖低密度ポリエチレン 2 5 部

重量比 9 1 / 6 / 3、M F I 5（1 9 0 、 2 . 1 6 k g）のエチレンとブチルアクリレートと無水マレイン酸とのコポリマー 1 0 部。

〔表 2〕に詳細を示したバインダー 2 a ~ バインダー 2 d は「バインダーの第 2 の実施例」に記載のバインダーである。

【 0 0 8 2 】

【表 2】

バインダーの配合物		バインダー 2a	バインダー 2b	バインダー 2c	バインダー 2d
ポリエチレン D1	コモノマー	1- オクテン	1- ブテン	1- ヘキセン	1- オクテン
	密度 (g/cm ³)	0.919	0.917	0.918	0.919
	MFI (g/10 分 ; 2.16 kg)	4.4	2.5	3	4.4
	重量% D1/D1+D2	75	90	80	75
ポリエチレン D2	コモノマー	プロピレン	1- ブテン	1- オクテン	1- オクテン
	密度 (g/cm ³)	0.880	0.900	0.870	0.870
	MFI (g/10 分 ; 2.16 kg)	0.2	2.8	5	5
	重量% D2/D1+D2	25	10	20	25
共グラフト化 混合物 D	無水マレイン酸含有率 (ppm)	3800	7500	4000	8000
	重量% D/D+E	20	10	15	15
ポリエチレン E	コモノマー	1- オクテン	1- ブテン	1- ヘキセン	1- オクテン
	密度 (g/cm ³)	0.919	0.919	0.921	0.920
	MFI (g/10 分 ; 2.16 kg)	1.1	1	0.5	1
混合物 D+E	密度 (g/cm ³)	0.917	0.919	0.919	0.918
	MFI (g/10 分 ; 2.16 kg)	1.0	0.8	0.5	1.1
	無水マレイン酸含有率 (ppm)	760	750	600	1200

【 0 0 8 3 】

下記の層を下記順番で有する 1 リットル容のボトルを製造した：
H D P E

10

20

30

40

50

バインダー

EVOH D

Orgalloy (ボトルの内面)。

この製造では、バインダー 2 a ~ 2 d の任意の組合せ、Orgalloy C 1 ~ C 4 の任意の組合せおよび Orgalloy 1 を用いた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
F 1 6 L 9/12 B 6 5 D 1/00 B

(72)発明者 ジェローム パスカル
フランス国 2 7 8 0 0 サン シル ドゥ サレルヌ ラ マロ ジフ (番地なし)

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 2 5 4 2 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 5 6 9 7 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 2 5 6 9 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 9 6 9 4 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 4 7 3 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 2 9 1 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
B32B 1/00-35/00