

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4090735号
(P4090735)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/34 (2006.01)
C 0 8 L 77/00 (2006.01)
C 0 8 L 79/02 (2006.01)

請求項の数 34 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-386571 (P2001-386571)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成13年12月19日(2001.12.19)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2002-240221 (P2002-240221A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成14年8月28日(2002.8.28)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(31) 優先権主張番号	10064334.5	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成12年12月21日(2000.12.21)		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】 多層複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の層：

I. 次の成分：

a) PA 6、PA 6 6、PA 6 / 6 6 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0.5～80 質量部、

c) PA 1 1、PA 1 2、PA 6 1 2、PA 1 0 1 2、PA 1 2 1 2 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0.5～80 質量部

を有する成形材料からなる層 I を有する多層複合材料において、
前記層の付着が、

A. 次の成分：

b) 次のモノマー：

α) 少なくとも 4 個の窒素原子を有しかつ少なくとも 146 g/mol の数平均分子量 M_n を有するポリアミン、ポリアミン-ポリアミドコポリマーに対して 0.5～25 質量%、並びに

β) ラクタム、ω-アミノカルボン酸及び/又はジアミンとジカルボン酸との等モル量の組合せから選択されるポリアミドを形成するモノマー

の使用下で製造されるポリアミン-ポリアミドコポリマー 0.5～80 質量部を同時に存在させる、及び

B. 成分 a) と c) とを ポリアミド末端基と相互に結合する反応性化合物の添加により

結合させる

ことからなる群から選択される手段により改善し、

その際、成分 a)、c) 及び場合により b) の質量部の合計は 100 であり、かつさらに、

— 成分 a) と b) との合計において少なくとも 20 質量部が、カプロラクタム及び／又はヘキサメチレンジアミン／アジピン酸の組合せから誘導されるモノマー単位からなり、かつ

— 成分 b) と c) との合計において少なくとも 20 質量部が、ω-アミノウンデカン酸、ラウリンラクタム、ヘキサメチレンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せ、1, 10-デカンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せ及び／又は 1, 12-ドデカンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せから誘導されるモノマー単位からなる、ことを特徴とする、多層複合材料。

10

【請求項 2】

層 I の成形材料が次の成分：

— 成分 a) 少なくとも 10 質量部

及び／又は

— 成分 b) 少なくとも 2 質量部

及び／又は

— 成分 c) 少なくとも 10 質量部

を含有する、請求項 1 記載の多層複合材料。

20

【請求項 3】

層 I の成形材料が次の成分：

— 成分 a) 少なくとも 20 質量部

及び／又は

— 成分 b) 少なくとも 5 質量部

及び／又は

— 成分 c) 少なくとも 20 質量部

を含有する、請求項 1 又は 2 記載の多層複合材料。

【請求項 4】

層 I の成形材料が次の成分：

— 成分 a) 少なくとも 30 質量部

及び／又は

— 成分 b) 少なくとも 10 質量部

及び／又は

— 成分 c) 少なくとも 30 質量部

を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

30

【請求項 5】

層 I の成形材料が次の成分：

— 成分 a) 最大で 70 質量部

又は

— 成分 b) 最大で 80 質量部

又は

— 成分 c) 最大で 70 質量部

を含有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

40

【請求項 6】

層 I の成形材料が次の成分：

— 成分 a) 最大で 60 質量部

又は

— 成分 b) 最大で 60 質量部

又は

50

ー 成分 c) 最大で 60 質量部
を含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 7】

層 I の成形材料が成分 b) を最大で 40 質量部含有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 8】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーがポリアミン 1 ~ 20 質量%の使用下で製造される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 9】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーがポリアミン 1.5 ~ 16 質量%の使用下で製造される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。 10

【請求項 10】

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 から 9 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 11】

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 から 10 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 12】

ポリアミンが少なくとも 500 g/mol の数平均分子量 M_n を有する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。 20

【請求項 13】

ポリアミンが少なくとも 800 g/mol の数平均分子量 M_n を有する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 14】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーのアミノ基の濃度が 100 ~ 2500 mmol/kg である、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 15】

層 I の成形材料が、成分 a) 及び c) から形成されたブロックコポリマーを含有する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 16】

多層複合材料が、PA11、PA12、PA612、PA1012 及び／又は PA1212 をベースとする成形材料からなる少なくとも 1 つの層 II を含有する、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。 30

【請求項 17】

多層複合材料が、PA6、PA66 及び／又は PA6/66 をベースとする成形材料からなる少なくとも 1 つの層 III を含有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 18】

多層複合材料が積層順序 I / III を有する、請求項 17 記載の多層複合材料。

【請求項 19】

多層複合材料が積層順序 II / I / III を有する、請求項 16 又は 17 記載の多層複合材料。 40

【請求項 20】

多層複合材料が対称に構築されており、積層順序 II / I / II 又は積層順序 II / I / III / I / II を有する、請求項 16 又は 17 記載の多層複合材料。

【請求項 21】

多層複合材料がさらに再生層を有する、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 22】

個々の成形材料がそれぞれ最大で 50 質量%の添加剤を含有する、請求項 1 から 21 ま 50

でのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 3】

層 I I が外側層である、請求項 1 5 から 2 1 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 4】

層の 1 つが導電性に調節されている、請求項 1 から 2 3 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 5】

最も内側の層にさらに付加的に導電性の層が隣接している、請求項 1 から 2 3 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 6】

多層複合材料が管である、請求項 1 から 2 5 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 7】

多層複合材料が完全に又は部分領域において波形である、請求項 2 6 記載の多層複合材料。

【請求項 2 8】

多層複合材料が中空成形体である、請求項 1 から 2 5 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 2 9】

最も外側の層になおエラストマー層が隣接している、請求項 1 から 2 8 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 3 0】

多層複合材料が燃料用導管、ブレーキ液用導管、冷却液用導管、圧媒液用導管、ガソリンスタンド用導管、エアコン用導管又はペーパーラインズである、請求項 1 から 2 7 並びに 2 9 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 3 1】

多層複合材料が容器、又は補給管である、請求項 2 8 又は 2 9 記載の多層複合材料。

【請求項 3 2】

多層複合材料がシートである、請求項 1 から 2 3 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 3 3】

多層複合材料が多成分射出成形、同時押出又は同時押出ブロー成形により製造されている、請求項 1 から 3 2 までのいずれか 1 項記載の多層複合材料。

【請求項 3 4】

次の成分：

a) PA 6、PA 6 6、PA 6 / 6 6 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0. 5 ~ 8 0 質量部、

c) PA 1 1、PA 1 2、PA 6 1 2、PA 1 0 1 2、PA 1 2 1 2 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0. 5 ~ 8 0 質量部

を有し、その際、成分 a)、c) 及び場合により b) の質量部の合計は 1 0 0 である成形材料の、多層複合材料における付着層としての使用において、

A. 次の成分：

b) 次のモノマー：

α) 少なくとも 4 個の窒素原子を有しかつ少なくとも 1 4 6 g / m o l の数平均分子量 M_n を有するポリアミン、ポリアミン-ポリアミドコポリマーに対して 0. 5 ~ 2 5 質量%、並びに

β) ラクタム、ω-アミノカルボン酸及び／又はジアミンとジカルボン酸との等モル量の組合せから選択されるポリアミドを形成するモノマー

の使用下で製造されるポリアミン-ポリアミドコポリマー 0. 5 ~ 8 0 質量部を同時に存在させる、

B. 成分 a) と c) とを ポリアミド末端基と相互に結合する 反応性化合物の添加により

10

20

30

40

50

結合させる、

C. 前記成分a)とc)とをポリアミドブレンドに混合し、得られたポリアミドブレンドを固相後縮合させる

ことからなる群から選択される手段により、付着を媒介する作用を生じさせ、その際、さらに、

－ 成分a)と場合によりb)との合計において少なくとも20質量部が、カプロラクタム及び／又はヘキサメチレンジアミン／アジピン酸の組合せから誘導されるモノマー単位からなり、かつ

－ 成分c)と場合によりb)との合計において少なくとも20質量部が、ω-アミノウンデカン酸、ラウリンラクタム、ヘキサメチレンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せ、1, 10-デカンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せ及び／又は1, 12-ドデカンジアミン／1, 12-ドデカン二酸の組合せから誘導されるモノマー単位からなる、成形材料の、多層複合材料における付着層としての使用。

【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、特別なポリアミドブレンドからなる層を含有する多層複合材料である。

【0002】

【従来の技術】

例えば自動車に液状又はガス状の媒体を供給するための管として使用されている多層複合材料を開発する場合、使用した成形材料は、供給すべき媒体に対して十分に化学的に安定性でなければならず、かつこの成形材料は燃料、油又は温度の作用による長期間の酷使の後でもこの材料に課せられる全ての機械的要求に耐えられなければならない。実際に、この場合、ポリアミドベースの成形材料が有利である。しかしながら、この多層複合材料は供給すべき媒体の影響にだけでなく、外界から来る影響にもさらされる、例えば自動車の床面下の領域に存在する管の場合、例えば空気湿度、散水、溶解塩、床面下の汚れ、脂肪及び油にさらされる。この理由から、この種の管の材料として、PA11、PA12、PA612、PA1012もしくはPA1212をベースとするポリアミド成形材料だけが挙げられる。他のポリアミド、例えばPA6又はPA6/66は、供給すべき媒体による酷使には耐えかつさらに廉価でもあるが、これらのポリアミドは衝撃強さが弱く、吸水性が高く、膨潤し、ひいては許容できない寸法変化を生じてしまう。さらに、PA6は塩化亜鉛耐性が十分ではない。従って、少なくとも外側の層はこの種のポリアミドからなることができない。

【0003】

ドイツ国特許(DE-C1)第4006870号明細書には自動車の燃料用導管が記載されており、この導管は少なくとも2つの異なる相互に相容性のポリアミドからなる少なくとも3層からなる。この文献は、異なるポリアミドが個々の燃料成分に対して異なる拡散プロファイルを有し、従って異なるポリアミド層の組合せにより燃料の透過を全体として減少できることを教示している。

【0004】

このドイツ国特許(DE-C1)第4006870号明細書では、PA66がPA11又はPA12とは、このような層からなる導管の場合に離層が観察されない程度に相容性であることが主張されている。このことは後加工の場合には当てはまらない。むしろ一方の層がPA11、PA12、PA612、PA1012又はPA1212からなり、他方の層がPA6、PA66又はPA6/66からなる2つの同時押出された層は、相互に全く付着しないか又は他の場合にこの付着は持続的に離層しない複合材料を得るためには全く十分でないことが明らかになった。

【0005】

異なるポリアミドからなる層間の付着性の不足の問題は、欧州特許出願公開(EP-A)第0731308号明細書から公知である。この明細書では、例えば同時押出により製造

10

20

30

40

50

された多層管を記載しており、この場合、P A 1 1 ー成形材料からなる外層とまず P A 6 からなる内層とがポリオレフィンベースの定着剤によって結合している。

【0006】

しかしながら、数年来、自動車工業の方面から比較的高い温度で高い安定性に関する要求がなされている。従って、ポリオレフィンが加熱撓み温度が低いことから、ポリオレフィン層を含む解決策は用いることはできない。

【0007】

さらに、特に熱の存在で、アルコール含有燃料と長期間接触する場合に官能化されたポリオレフィンとポリアミドとの間の層付着が目に見えて減少し、最終的には実際にもはや許容できない値にまで低下することが明らかとなった。この理由としてアルコール分解反応もしくは加水分解反応が考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、全ての層が十分な加熱撓み温度を有するポリアミドベースの多層複合材料を提供することであった。

【0009】

もう一つの課題は、ポリオレフィン層を定着剤として使用せずに、多層複合材料中で、特に良好な機械的特性、わずかな吸水能及び環境の影響に対する不感応性の点で優れているポリアミドからなる層を廉価なポリアミドからなる層と組み合わせることである。

【0010】

さらに、ポリアミドベースの多層複合材料中で2つのポリアミド層を相互に組み合わせるのが好ましく、これらの層は燃料混合物又は溶剤混合物の多様な成分に対してそれぞれ異なる遮断作用を有し、その際、このポリアミド層が適当な定着剤を介して相互に強固に結合しているのが好ましい。

【0011】

最終的に、ポリアミドベースの多層複合材料の層付着を熱の存在でアルコール含有媒体又は水性媒体との長期間の接触の際にでも十分に保持できるポリアミドベースの多層複合材料を製造するのが好ましい。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記の課題は、次の層：

I. 次の成分：

a) P A 6、P A 6 6、P A 6 / 6 6 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0 ~ 8 0 質量部

b) ポリアミンーポリアミドコポリマー 0 ~ 1 0 0 質量部

c) P A 1 1、P A 1 2、P A 6 1 2、P A 1 0 1 2、P A 1 2 1 2 及びこれらの混合物から選択されるポリアミド 0 ~ 8 0 質量部

を含有し、その際、成分 a)、b) 及び c) の質量部の合計は 1 0 0 であり、かつさらに、

ー 成分 a) と b) との合計において少なくとも 2 0 質量部が、カプロラクタム及び／又はヘキサメチレンジアミン／アジピン酸から誘導されるモノマー単位からなり、かつ

ー 成分 b) と c) との合計において少なくとも 2 0 質量部が、ω-アミノウンデカン酸、ラウリンラクタム、ヘキサメチレンジアミン／1, 1 2-ードデカン二酸の組合せ、1, 1 0-デカンジアミン／1, 1 2-ードデカン二酸の組合せ及び／又は1, 1 2-ードデカンジアミン／1, 1 2-ードデカン二酸の組合せから誘導されるモノマー単位からなる、成形材料からなる層 I を有する多層複合材料により解決される。

【0013】

成分 a) は、層 I の成形材料中で有利に少なくとも 0. 5 質量部、特に有利に少なくとも 1 0 質量部、さらに特に有利に少なくとも 2 0 重量部、さらに特に有利に少なくとも 3 0 重量部含有し、その上限は有利に 7 0 質量部、特に有利に 6 0 質量部である。

【0014】

成分b)は、層Iの成形材料中で有利に少なくとも0.5質量部、特に有利に少なくとも2質量部、さらに有利に少なくとも5質量部、さらに特に有利に少なくとも10質量部含有し、その上限は有利に80質量部、特に有利に60質量部、さらに特に有利に40質量部である。該当する成形材料は同様に本発明の対象である。

【0015】

成分c)は、層Iの成形材料中で有利に少なくとも0.5質量部、特に有利に少なくとも10質量部、さらに特に有利に少なくとも20質量部、さらに特に有利に少なくとも30質量部含有し、その上限は有利に70質量部、特に有利に60質量部である。

【0016】

有利な第1の実施態様において、多層複合材料は層Iの他に、少なくとも
I I. PA11、PA12、PA612、PA1012及び／又はPA1212をベースとする成形材料からなる層IIを有する。

【0017】

有利な第2の実施態様において、多層複合材料は層Iに、なお次の層：
I I I. PA6、PA66及び／又はPA6／66をベースとする成形材料からなる層III、
が隣接し、その際、この複合材料は例えば積層順序I／III又はII／I／IIIを有する。この場合、外層と内層とが異なるように適用する際に、外層はIもしくはIIにより形成されるのが有利である。

【0018】

有利な第3の実施態様において、多層複合材料は対称に構築されており、例えば積層順序
II／I／III又はII／I／III／I／IIを有する。

【0019】

第4の有利な実施態様において、複合材料層の少なくとも1つが導電性に調節されており、それにより、媒体が運動することにより引き起こされる静電的帯電を避けることができる。この層は運動する媒体と直接接触する層であるのが有利である。

【0020】

第5の有利な実施態様において、複合材料層に、導電性に調節されている他の固着層を隣接させる。

【0021】

第6の有利な実施態様において、多層複合材料がさらに再生層を含有する。本発明による複合材料の製造の際に、例えば押出装置の運転開始工程から又は押出成形又は管の製造の際のバリの形で常に廃棄材料が生じる。これらの廃棄材料からなる再生層は、例えば層I及び層IIの間に埋め込むことができる。

【0022】

この実施態様及び他の実施態様は、任意に組み合わせることができる。この全ての場合において、強固な層の結合が達成される。この多層複合材料はさらに必要な場合になおここでは説明していない層、例えばポリアミドからなっていない、ガス又は燃料成分に対する遮断層を有していることができる。相応する遮断層は先行技術である。

【0023】

層Iは最も簡単な場合、成分a)及びc)からなるブレンドである。このポリマーは相互に相容性でないため、ブレンド製造の場合、物理的混合を行う通常の加工温度以下では比較的狭い組成範囲でしか十分な定着剤作用を達成しない。より良好な結果は、ポリアミドブレンドを、一定の程度で両方のポリアミドがその末端基を介して又はアミド交換反応(Umamidierungsreaktion)を介して相互に反応してブロック重合するような条件下で製造する場合に得られる。このために、一般に250℃を上回る温度、有利に280℃を上回る温度、特に有利に300℃を上回る温度で、かつ場合により触媒、例えば次亜リン酸、ジブチルスズオキシド、トリフェニルホスフィン又はリン酸の存在で行われる。まず通常の加工条件下で製造したポリアミドブレンドから出発し、引き続きポリアミドにおいて常

10

20

30

40

50

用の条件下で固相後縮合を行う。これは一般に140℃から微結晶溶融温度(Kristallit schmelzpunkt) T_m を約5 K下回る温度、有利に150℃から T_m を約10 K下回る温度で、2～48時間、有利に4～36時間、特に有利に6～24時間の反応時間で行われる。一方のポリアミドが過剰量のアミノ末端基を有し、もう一方のポリアミドが過剰量のカルボキシル末端基を有するのが特に有利である。最終的に、成分a)及びc)の結合は、有利にポリアミド末端基と相互に結合する反応性化合物の添加によっても達成でき、例えばビスオキサゾリン、ビスカルボジイミド、ビスマレインイミド、ビスアンヒドリド(Bisanhydrid)、ジイソシアネート又は3個以上の官能基を有する相応する化合物である。

【0024】

成分a)及びc)を相互に認容性にする他の方法は、有効量の成分b)の添加である。

10

【0025】

ここの成分は次に詳説する。

【0026】

PA6はカプロラクタムの開環重合により製造される。

【0027】

PA66はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との重縮合により製造される。多くのタイプはPA6と同様に市販されている。

【0028】

PA6/66はモノマーのカプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸から出発する共重縮合体である。

20

【0029】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーは次のモノマーの使用下で製造される：a) ポリアミン-ポリアミド-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%の、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個の窒素原子を有しかつ少なくとも146 g/mol、有利に少なくとも500 g/mol、特に有利に少なくとも800 g/molの数平均分子量 M_n を有するポリアミン、並びに

b) ラクタム、 ω -アミノカルボン酸及び/又はジアミンとジカルボン酸との等モル量の組み合わせから選択されるポリアミド形成するモノマー。

【0030】

有利な実施態様において、ポリアミン-ポリアミド-コポリマーのアミノ基濃度は100～2500 mmol/kgの範囲内である。

30

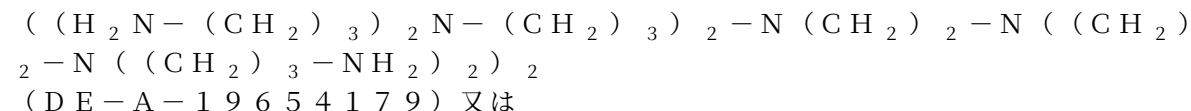
【0031】

ポリアミンとしては例えば次の種類の物質を使用することができる：

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

— 交互ポリリクトンから製造されたポリアミン(DE-OS 19654058)；

— デンドリマー、例えば



40

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-[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-ジアミン(J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000-1004)；

— 4,5-ジヒドロ-1,3-オキサゾールの重合及び引き続く加水分解により製造することができる線状ポリエチレンイミン(Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, E20巻、1482頁～1487頁, Georg Thime Verlag Stuttgart, 1987)；

50

ー アジリジンの重合により得られかつ一般に次のアミノ基分布を有する分枝鎖ポリエチレンイミン (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, E 20 巻、1482 頁～1487 頁、Georg Thime Verlag Stuttgart, 1987) :

第1級アミノ基 25～46%

第2級アミノ基 30～45%及び

第3級アミノ基 16～40%

このポリアミンは有利に最大20000 g/mol、有利に最大10000 g/mol、特に有利に最大5000 g/molの数平均分子量 M_n を有する。

【0032】

ポリアミド形成するモノマーとして使用されるラクタムもしくは ω -アミノカルボン酸は、4～19個の、特に6～12個の炭素原子を含有する。 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -アミノカプロン酸、カプリルラクタム、 ω -アミノカプリル酸、ラウリンラクタム、 ω -アミノドデカン酸及び/又は ω -アミノウンデカン酸を使用するのが特に有利である。

【0033】

ジアミン及びジカルボン酸の組み合わせは、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/ドデカン二酸、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/ドデカン二酸、ドデカメチレンジアミン/ドデカン二酸及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。その他にも、全ての他の組み合わせ、例えばデカメチレンジアミン/ドデカン二酸/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/ドデカン二酸/ ω -アミノウンデカン酸、デカメチレンジアミン/ドデカン二酸/ラウリンラクタム、デカメチレンジアミン/テレフタル酸/ラウリンラクタム又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/ラウリンラクタムを使用することもできる。

【0034】

有利な実施態様において、ポリアミン-ポリアミド-コポリマーはさらに、残りのポリアミド形成するモノマーの合計に対してそれぞれ、ジカルボン酸0.015～約3モル%及びトリカルボン酸0.01～約1.2モル%から選択されるオリゴカルボン酸の使用下に製造される。この関連で、ジアミンとジカルボン酸との等モル量の組み合わせの際に、このそれぞれのモノマーは個別に見られる。ジカルボン酸を使用する場合、有利に0.03～2.2モル%、特に有利に0.05～1.5モル%、さらに特に有利に0.1～1モル%及び特別に有利に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%、さらに特に有利に0.03～0.4モル%、特別に有利に0.4～0.25モル%が添加される。オリゴカルボン酸の併用により、耐溶剤性及び耐燃料性は明らかに改善され、特に耐加水分解性及び耐アルコール分解性が改善される。

【0035】

オリゴカルボン酸として、それぞれ任意の、6～24個のC原子を有するジカルボン酸又はトリカルボン酸、例えばアジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、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-1, 4-ジカルボン酸、トリメシン酸及び/又はトリメリト酸を使用することができる。

【0036】

さらに、所望の場合に、脂肪族の、環式脂肪族の、芳香族の、アラルキルの及び/又はアルキルアリアル置換された3～50個の炭素原子を有するモノカルボン酸、例えばラウリン酸、不飽和脂肪酸、アクリル酸又は安息香酸を調節剤として使用することができる。この調節剤を用いると、分子の形態を変えずにアミノ基濃度を減少させることができる。さらに、この方法で官能基、例えば二重結合もしくは三重結合などを組み込むことができる。しかしながら、ポリアミン-ポリアミド-コポリマーは実質的な割合のアミノ基を有しているのが望ましい。有利にコポリマーのアミノ基濃度は150～1500 mmol/kgの範囲内、特に250～1300 mmol/kgの範囲内、特に有利に300～110

10

20

30

40

50

0 mmol/kg の範囲内にあるのが有利である。アミノ基とは、本願明細書において、アミノ末端基だけではなく、場合により存在するポリアミンの第2級又は第3級アミノ官能基でもあると解釈される。

【0037】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーの場合、ポリアミド成分の組成は著しく広い範囲で変化する、それというのも、成分a)及びc)のポリアミドとの相容性は明らかに他の要因により決定され、一般に付与されているためである。

【0038】

ポリアミン-ポリアミド-コポリマーは多様な方法で製造することができる。

【0039】

一つの可能な方法は、ポリアミド形成するモノマーをポリアミンと一緒にあらかじめ添加し、重合もしくは重縮合を実施することよりなる。このオリゴカルボン酸は反応の開始時又は反応の進行において添加することができる。

【0040】

しかしながら、有利な方法は、2工程プロセスにおいて、まず場合によりラクタム分解及び初期重合を水の存在で実施し（又は相応するω-アミノカルボン酸もしくはジアミン及びジカルボン酸を直接使用し、初期重合させ）；第2の工程でポリアミンを添加し、場合により併用したオリゴカルボン酸を、初期重合の前、その間又はその後に添加することよりなる。次いで200～290℃の温度で放圧し、窒素流中で又は真空中で重縮合させる。

【0041】

さらに有利な方法は、ポリアミドの加水分解によりプレポリマーにし及び同時又は引き続きポリアミンと反応させることにある。有利に、末端基の差異がほとんどゼロであるか、又は場合により併用されるオリゴカルボン酸がすでに重合により組み込まれているポリアミンが使用される。しかしながら、オリゴカルボン酸は分解反応の開始時又は進行時に添加することができる。

【0042】

この方法を用いて、40 mmol/kg未満、有利に20 mmol/kg未満、特に有利に10 mmol/kg未満の酸価を有する著しく高度に分枝したポリアミドを製造できる。すでに200℃～290℃の温度で1～5時間の反応時間後に、ほぼ完全な反応が達成される。

【0043】

所望の場合には、他の反応工程において数時間の真空期間を後続させても良い。これは200～290℃で少なくとも4時間、有利に6時間、特に有利に8時間続けられる。数時間の誘導期の後に、次いで溶融粘度の上昇が観察され、このことが、アミノ末端基が相互にアンモニア分解及び鎖長連結しながら反応していることを示す。それにより、分子量はさらに上昇し、これは押出成形のために有利である。

【0044】

この反応を溶融状態で最後まで実施しない場合、先行技術によるポリアミン-ポリアミド-コポリマーは固相の形に後縮合されてしまう。

【0045】

PA11はω-アミノデカン酸の重縮合により製造され、PA12はラウリンラクタムの開環重合により製造される。両方のポリマーは多くのタイプで市販されている。

【0046】

PA612はヘキサメチレンジアミンと1,12-ドデカン二酸との当量混合物の重縮合によって得られる。PA1012は1,10-デカンジアミンと1,12-ドデカン二酸との当量混合物の重縮合によって製造され、PA1212は同様に1,12-ドデカンジアミンと1,12-ドデカン二酸とから得られる。

【0047】

異なるポリアミドの混合物も有利に使用できる、例えばPA12/PA1012又はPA

10

20

30

40

50

1 2 / P A 1 2 1 2。この種の混合物は、特に高い低温耐衝撃性の点で優れており、この種の混合物は例えば E P - A - 0 3 8 8 5 8 3 に記載されている。

【0048】

特に、多層複合材料を食品包装として使用する場合、融点の低下により層を熱シール可能にするために、層 I 又は層 I I においてホモポリアミドの代わりにコポリアミドを使用するのが有利である。適当なモノマーは当業者に多くの選択、例えばカプロラクタム、ラウリンラクタム又は C₆ ~ C₁₂ - ジアミンと C₆ ~ C₁₂ - ジカルボン酸との等モル量の組み合わせを提供する。

【0049】

使用したポリアミド成形材料は、耐衝撃性を付与するゴム及び／又は常用の助剤及び添加剤から選択される添加物を最大で約 50 質量%含有することができる。

10

【0050】

ポリアミド成形材料のための耐衝撃性を付与するゴムは、先行技術である。これらは不飽和官能性化合物から由来し、主鎖中に重合により組み込まれるか又は主鎖状にグラフトされる官能基を含有する。最も使用されているのは、無水マレイン酸とラジカルグラフトされた E P M - ゴム又は E P D M - ゴムである。この種のゴムは、E P - A - 0 6 8 3 2 1 0 に記載されたように、官能化されていないポリオレフィン、例えばアイソタクチックポリプロピレンと一緒に使用することもできる。

【0051】

その他に、この成形材料は、特定の特性を調節するために必要なお少量の助剤もしくは添加剤を含有することができる。これについての例は、可塑剤、顔料もしくは充填剤、例えばカーボンブラック、二酸化チタン、硫酸亜鉛、ケイ酸塩又は炭酸塩、加工助剤、ワックス、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸カルシウム、難燃剤、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム又はメラミンシアヌレート、ガラス繊維、酸化防止剤、UV 安定剤並びに製品に帯電防止特性又は導電性を付与する添加物、例えば炭素繊維、グラファイトファイバー、ステンレススチール繊維又は導電性カーボンブラックからなる繊維である。

20

【0052】

可能な実施態様において、成形材料は可塑剤 1 ~ 25 質量%、有利に 2 ~ 20 質量%、特に有利に 3 ~ 15 質量%を含有する。

30

【0053】

可塑剤及びその使用は、ポリアミドにおいて公知である。ポリアミドに適している可塑剤についての一般的概要は、Gaechter/Mueller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 第 2 版、296 頁に記載されている。

【0054】

可塑剤として適した通常の化合物は、例えばアルコール成分中に 2 ~ 20 個の C 原子を有する p - ヒドロキシ安息香酸のエステル又はアミン成分中に 2 ~ 12 個の C 原子を有するアリールスルホン酸のアミド、有利にベンゼンスルホン酸のアミドである。

【0055】

可塑剤として、特に p - ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、p - ヒドロキシ安息香酸オクチルエステル、p - ヒドロキシ安息香酸 - i - ヘキサデシルエステル、トルエンスルホン酸 - n - オクチルアミド、ベンゼンスルホン酸 - n - ブチルアミド又はベンゼンスルホン酸 - 2 - エチルヘキシルアミドが挙げられる。

40

【0056】

本発明による多層複合材料は実施態様において、特に液体又はガスを供給するか又は貯蔵するための管、供給管又は容器である。この種の管はまっすぐか又は波打つ形であってもよく、又は部分的に波打っているだけでもよい。波管は先行技術（例えば U S 5 4 6 0 7 7 1）であり、そのため他の形状は不必要である。この多層複合材料の重要な使用目的は、燃料導管として、タンク供給管として、ペーパーラインズ（つまり、燃料蒸気を送る導管、例えば排気導管）として、ガソリンスタンド用導管として、冷却液用導管として、エ

50

エアコンディショナー用導管として又は燃料容器としての使用である。

【0057】

本発明による多層複合材料は、平面の複合材料、例えばシート、食料品用の包装シートとして存在していてもよい。

【0058】

本発明による多層複合材料を燃焼可能な液体、ガス又は粉塵、例えば燃料又は燃料蒸気の供給又は貯蔵のために使用する場合、複合材料に所属する層の一つ又は付加的な層が導電性に仕上げられているのが推奨される。これは、先行技術の全ての方法により導電性添加物を配合することにより行われる。導電性添加物として、例えば導電性カーボンブラック、金属フリッター、金属粉、金属被覆したガラスビーズ、金属被覆したガラス繊維、金属繊維（例えばステンレス鋼からなる）、金属ホイスカー、炭素繊維（金属被覆していてもよい）、内因的に導電性のポリマー又は黒鉛ファイバーが使用される。同様に異なる導電性添加物の混合物も使用できる。

10

【0059】

有利な場合には、導電性の層は供給すべき又は貯蔵すべき媒体と接触しており、かつ最大 $10^9 \Omega / \text{スクエアー}$ の表面抵抗を有する。多層管の抵抗を測定するための測定方法は、SAE J 2260 (November 1996, Paragraph 7.9) に記載されている。

【0060】

中空成形体又は中空異形材（例えば管）としての本発明による多層複合材料の形状は、なお付加的にエラストマー層を周設することができる。周設ために、架橋性ゴム材料又は熱可塑性エラストマーが適している。この周設は管上に付加的定着剤を塗布することなしに、例えばクロスヘッドを介した押出を用いて、又はあらかじめ製造したエラストマーホースを押出終えた多層管を介して押し出すことにより行うことができる。

20

【0061】

適当なエラストマーは例えばクロロプレンゴム、エチレン／プロピレンゴム（EPM）、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（EPDM）、エピクロロヒドリンゴム（ECO）、塩素化されたポリエチレン、アクリレートゴム、クロロスルホン化されたポリエチレン、シリコンゴム、可塑化されたPVC、ポリエーテルエステルアミド又はポリエーテルアミドである。

【0062】

多層複合材料の製造は、1工程又は多工程で行うことができる。例えば、多成分射出成形、同時押出成形、同時押出ブロー成形（例えば3D-ブロー成形（3D-Blasformen）、開放した成形型半部へのホース押出（Schlauchextrusion in eine geoeffnete Formhaelfte）、3D-ホース操作（3D-Schlauchmanipulation）、吸引ブロー成形（Saugblasformen）、3D-吸引ブロー成形（3D-Saugblasformen）、逐次ブロー成形（sequentielles Blasformen））の方法の1工程法を用いて又は例えばUS 5554425に記載されたような多工程法を用いて行うことができる。

30

【0063】

【実施例】

本発明を次の実施例により詳説する。

40

【0064】

この実施例において次の成分及び成形材料を使用した：

VESTAMID^(R) X7293 PA 12をベースとする可塑化されかつ耐衝撃性に改質された押出成形材料、Degussa AG, Duesseldorf

VESTAMID^(R) ZA7295 PA 12をベースとする押出成形材料、Degussa AG, Duesseldorf

ULTRAMID^(R) B4 PA 6、BASF AG, Ludwigshafen

ULTRAMID^(R) B5W PA 6、BASF AG, Ludwigshafen

VESTAMID^(R) D22 高粘度PA 6 12、Degussa AG, Duesseldorf

ポリエチレンイミン-PA 6-コポリマー：

50

カプロラクタム 4.78 kg を加熱釜中で 180～210℃で溶融させ、耐圧重縮合金中に移した。次いで水 250 ml 及び次亜リン酸 57 ppm を添加した。カプロラクタム分解を 280℃で生じる固有圧力下で実施した。引き続き 3 時間内に 3 bar の残留水蒸気圧に放圧し、ポリエチレンイミン (LUPASOL^(R) G100, BASF AG, Ludwigshafen) 230 g を添加した。次いで、常圧に放圧し、窒素を導通させながら 250℃で 2 時間重縮させた。透明な溶融物を溶融物ポンプを介してストランドの形で搬出させ、水浴で冷却し、引き続き顆粒化した。得られたコポリマーは、4.5 質量% ポリエチレンイミン割合及び 95.5 質量% の PA-6 割合を有していた。

【0065】

例 1 :

二軸スクリュウ押出機 Berstoff ZE 25 を用いて 280℃で、VESTAMID^(R) D22 6.1 kg、ULTRAMID^(R) B5W 9.0 kg 及びポリエチレンイミン-PA6-コポリマー 2 kg から均質な混合物を製造し、ストランドとして押出成形し、顆粒化し、乾燥した。

【0066】

この混合物を使用しながら、8 mm の外径及び 1 mm の総壁厚を有する 3 層管を同時押出成形を用いて製造した。この管の外層は、VESTAMID^(R) D22 からなり、中間層は冒頭に製造した混合物からなり、内層は ULTRAMID^(R) B4 からなる。この場合、両方の相界面で分離不可能な付着が達成された。

【0067】

例 2 (参考例) :

二軸スクリュウ押出機 Berstoff ZE 25 を用いて 320℃で、VESTAMID^(R) ZA7298 8.1 kg 及び ULTRAMID^(R) B4 9.0 kg から均質な混合物を製造し、ストランドとして押出成形し、顆粒化し、乾燥した。この場合、一定の程度でアミド交換反応が確認され、ブロックコポリマーが生じた。

【0068】

この混合物を使用しながら、8 mm の外径及び 1 mm の総壁厚を有する 3 層管を同時押出成形を用いて製造した。この管の外層は、VESTAMID^(R) X7293 からなり、中間層は冒頭に製造した混合物からなり、内層は ULTRAMID^(R) B4 からなる。この場合、両方の相界面で分離不可能な付着が達成された。

10

20

30

フロントページの続き

- (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 ハンス リース
ドイツ連邦共和国 マール ベゴニエンシュトラッセ 9
- (72)発明者 グイド シュミッツ
ドイツ連邦共和国 デュルメン ティーベルベルク 7
- (72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン フランケンヴェーク 2 4 5

審査官 河原 肇

- (56)参考文献 特開平11-071528 (JP, A)
特開平09-194815 (JP, A)
特開平03-178434 (JP, A)
特開平07-149933 (JP, A)
特開平02-035290 (JP, A)
特開平04-169220 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- B32B 1/00- 43/00
C08G 69/00- 69/50
C08L 77/00- 77/12
C08L 79/00- 79/08
C09J 177/00-177/12