

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6421756号
(P6421756)

(45) 発行日 平成30年11月14日 (2018. 11. 14)

(24) 登録日 平成30年10月26日 (2018. 10. 26)

(51) Int. Cl.	F 1
B 3 2 B 1/08 (2006. 01)	B 3 2 B 1/08 B
B 3 2 B 27/34 (2006. 01)	B 3 2 B 27/34
F 1 6 L 9/133 (2006. 01)	F 1 6 L 9/133
F 1 6 L 11/04 (2006. 01)	F 1 6 L 11/04

請求項の数 13 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2015-535506 (P2015-535506)	(73) 特許権者 000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(86) (22) 出願日 平成26年9月3日 (2014. 9. 3)	(74) 代理人 110001508 特許業務法人 津国
(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/073258	(72) 発明者 中村 孝治 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
(87) 国際公開番号 W02015/033982	(72) 発明者 岡村 繁数 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
(87) 国際公開日 平成27年3月12日 (2015. 3. 12)	(72) 発明者 藤井 広昭 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
審査請求日 平成29年6月30日 (2017. 6. 30)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-182719 (P2013-182719)	
(32) 優先日 平成25年9月4日 (2013. 9. 4)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ポリアミド組成物（A）を含む（a）層と半芳香族ポリアミド組成物（B）を含む（b）層を有する、少なくとも2層からなる積層チューブであって、

前記脂肪族ポリアミド組成物（A）が、脂肪族ポリアミド（A1）70質量%以上95質量%以下とカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体（A2）5質量%以上30質量%以下を含み、前記脂肪族ポリアミド（A1）の末端アミノ基濃度を〔A1〕（μeq／g）、末端カルボキシル基濃度を〔B1〕（μeq／g）とした時、前記脂肪族ポリアミド（A1）が、〔A1〕＞〔B1〕＋10であり、

前記脂肪族ポリアミド組成物（A）1g中における、前記脂肪族ポリアミド（A1）の末端アミノ基濃度を〔X〕（μeq／g）、前記エラストマー重合体（A2）が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕（μeq／g）とした時、前記脂肪族ポリアミド組成物（A）は、〔X〕×〔Y〕が200（μeq／g）²以上1,300（μeq／g）²以下であり、

前記半芳香族ポリアミド組成物（B）が半芳香族ポリアミド（B1）を含み、前記半芳香族ポリアミド（B1）は、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン単位及び／又は2-メチルー1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位と、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を60モル%以上含むジカルボン酸単位よりなり、

前記 (a) 層と前記 (b) 層とが接している、
前記積層チューブ。

【請求項 2】

前記脂肪族ポリアミド (A 1) が、ポリカプロアミド (ポリアミド 6)、ポリウンデカンアミド (ポリアミド 11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド 12)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド 66)、ポリヘキサメチレンデカミド (ポリアミド 610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド 612)、ポリノナメチレンデカミド (ポリアミド 910)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド 912)、ポリデカメチレンデカミド (ポリアミド 1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1012) 及びポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1212) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体である、請求項 1 に記載の積層チューブ。

10

【請求項 3】

前記脂肪族ポリアミド (A 1) が、末端基濃度の異なる少なくとも 2 種類以上の脂肪族ポリアミドからなる脂肪族ポリアミド混合物であり、

該脂肪族ポリアミド混合物の末端アミノ基濃度を [A 1] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を [B 1] ($\mu\text{eq/g}$) とした時、前記脂肪族ポリアミド混合物は、[A 1] > [B 1] + 10 を満たし、

該脂肪族ポリアミド混合物を構成する一部の脂肪族ポリアミド (A 11) は、ポリウンデカンアミド (ポリアミド 11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド 12)、ポリノナメチレンデカミド (ポリアミド 910)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド 912)、ポリデカメチレンセバカミド (ポリアミド 1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1012)、及びポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1212) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体であり、

20

該脂肪族ポリアミド混合物を構成する残部の該脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度を [A 12] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を [B 12] ($\mu\text{eq/g}$) とした時、脂肪族ポリアミド (A 12) は、[A 12] > [B 12] + 40 を満たし、ポリカプロアミド (ポリアミド 6)、ポリウンデカンアミド (ポリアミド 11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド 12)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド 66)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ポリアミド 610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド 612)、ポリデカメチレンデカミド (ポリアミド 1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1012)、及びポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1212) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単独重合体及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の積層チューブ。

30

【請求項 4】

前記半芳香族ポリアミド組成物 (B) が、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の積層チューブ。

【請求項 5】

前記半芳香族ポリアミド組成物 (B) が、導電性が付与された導電性半芳香族ポリアミド組成物 (B) である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の積層チューブ。

40

【請求項 6】

積層チューブが、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体 (C) を含む (c) 層を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の積層チューブ。

【請求項 7】

前記含フッ素系重合体 (C) が、導電性が付与された導電性含フッ素系重合体 (C) である、請求項 6 に記載の積層チューブ。

【請求項 8】

50

前記脂肪族ポリアミド組成物（A）を含む（a）層が最外層に配置され、前記半芳香族ポリアミド組成物（B）を含む（b）層が（a）層に対して内側に配置される、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層チューブ。

【請求項9】

前記半芳香族ポリアミド組成物（B）を含む（b）層が最内層に配置される、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層チューブ。

【請求項10】

さらに、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体（C）を含む（c）層を有し、該（c）層が（b）層に対して内側に配置される、請求項8又は9に記載の積層チューブ。

10

【請求項11】

前記積層チューブにおける最内層に、導電性フィラーを含有させた熱可塑性樹脂組成物を含む導電層が配置される、請求項1～10のいずれか1項に記載の積層チューブ。

【請求項12】

共押出成形により製造される、請求項1～11のいずれか1項に記載の積層チューブ。

【請求項13】

燃料チューブとして使用される、請求項1～12のいずれか1項に記載の積層チューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、積層チューブに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車配管用チューブにおいては、古くは道路の凍結防止剤による発錆の問題や、地球温暖化防止、省エネルギー化の要請を受けて、その主要素材は、金属から、防錆性に優れ軽量の樹脂への代替が進みつつある。通常、配管用チューブとして使用される樹脂は、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられるが、これらを使用した単層チューブの場合、耐熱性、耐薬品性等が不十分なことから、適用可能な範囲が限定されていた。

30

【0003】

また、自動車配管用チューブは、ガソリンの消費節約、高性能化の観点から、メタノール、エタノール等の沸点の低いアルコール類、あるいはエチルtertブチルエーテル（ETBE）等のエーテル類をブレンドした含酸素ガソリン等が移送される。さらに、環境汚染防止の観点から、配管用チューブ隔壁を通じての揮発性炭化水素等の拡散による大気中への漏洩防止を含めた厳しい排ガス規制が実施されている。かかる厳しい規制に対して、従来から使用されている、ポリアミド系樹脂、特に、強度、靱性、耐薬品性、柔軟性等に優れるポリアミド11又はポリアミド12を単独でを使用した単層チューブは、上記の薬液に対する透過防止性は十分でなく、特に含アルコールガソリン透過防止性に対する改良が求められている。

40

【0004】

この問題を解決する方法として、薬液透過防止性の良好な樹脂、例えば、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（TFE/HFP、FEP）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体（TFE/HFP/VDF、THV）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリ

50

デン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（TFE／HFP／VDF／PAVE）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（TFE／PAVE，PFA）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（TFE／HFP／PAVE）、クロロトリフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）／テトラフルオロエチレン共重合体（CTFE／PAVE／TFE，CPT）が配置された積層チューブが提案されてきた（例えば、特許文献1等参照）。

【0005】

特に、ポリノナメチレンテレフタラミド（PA9T）は、薬液透過防止性に優れ、低比重、低コストのチューブ構成部材として注目を集めている。本発明者らは、脂肪族ポリアミドからなる層、全ジアミン単位に対して、1，9－ノナンジアミン単位及び／又は2－メチル－1，8－オクタンジアミン単位を60モル％以上含むジアミン単位と、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を60モル％以上含むジカルボン酸単位よりなる半芳香族ポリアミドからなる層を有する、少なくとも2層以上からなることを特徴とする積層構造体を提案している（特許文献2～5参照）。

10

【0006】

脂肪族ポリアミドからなる層とポリノナメチレンテレフタラミド（PA9T）からなる層の層間接着性を改良するため、ポリアミド12等の脂肪族ポリアミドからなる層、薬液透過防止性に優れたポリノナメチレンテレフタラミド（PA9T）等の半芳香族ポリアミドに、特定の有機酸塩（炭素数10以上24以下の有機酸塩）を含む半芳香族ポリアミド組成物からなる層を有する積層チューブが提案されている（特許文献6参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5554425号明細書

【特許文献2】特開2004－203012号公報

【特許文献3】国際公開番号2005－58600号公報

【特許文献4】国際公開番号2005－102681号公報

【特許文献5】国際公開番号2005－102694号公報

【特許文献6】特開2011－214592号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献2～5に記載の積層チューブは、脂肪族ポリアミドからなる層とポリノナメチレンテレフタラミド（PA9T）からなる層の間に接着層を設ける必要がなく、初期の層間接着性は十分である。しかしながら、長時間燃料に接触・浸漬した後や熱処理後等において、層間接着性の耐久性については改善の余地を残すところである。また、特許文献6に記載の積層チューブについても、前記技術と同様に層間接着性の耐久性についてはさらなる改善が望まれている。

40

本発明の目的は、前記問題点を解決し、薬液透過防止性、低温耐衝撃性、層間接着性、及びその耐久性に優れた積層チューブを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、前記問題点を解決するために、鋭意検討した結果、特定の脂肪族ポリアミド組成物を含む層と特定の構造を有する半芳香族ポリアミドを含む半芳香族ポリアミド組成物を含む層を有する積層チューブにおいて、脂肪族ポリアミド組成物が、脂肪族ポリアミド（ポリアミド11、12等）とカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体を含み、脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度とエラストマー重合体が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度との積が特定範囲

50

にあることにより、薬液透過防止性、低温耐衝撃性や層間接着性、及びその耐久性等の諸特性に優れる積層チューブが得られることを見出した。

【0010】

即ち、本発明は、以下の発明を提供するものである。

(1) 脂肪族ポリアミド組成物(A)を含む(a)層と半芳香族ポリアミド組成物(B)を含む(b)層を有する、少なくとも2層からなる積層チューブであって、

前記脂肪族ポリアミド組成物(A)が、脂肪族ポリアミド(A1)70質量%以上95質量%以下とカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体(A2)5質量%以上30質量%以下を含み、

前記脂肪族ポリアミド組成物(A)1g中における、前記脂肪族ポリアミド(A1)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、前記エラストマー重合体(A2)が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を[Y] ($\mu\text{eq/g}$)とした時、前記脂肪族ポリアミド組成物(A)は、 $[X] \times [Y]$ が $200 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上1,300 ($\mu\text{eq/g})^2$ 以下であり、

前記半芳香族ポリアミド組成物(B)が半芳香族ポリアミド(B1)を含み、前記半芳香族ポリアミド(B1)は、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン単位及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位と、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を60モル%以上含むジカルボン酸単位よりなる、
前記積層チューブ。

(2) 前記脂肪族ポリアミド(A1)の末端アミノ基濃度を[A1] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を[B1] ($\mu\text{eq/g}$)とした時、前記脂肪族ポリアミド(A1)が、 $[A1] > [B1] + 10$ である、上記(1)の積層チューブ。

(3) 前記脂肪族ポリアミド(A1)が、ポリカプロアミド(ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド(ポリアミド11)、ポリドデカンアミド(ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンデカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミド612)、ポリノナメチレンデカミド(ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド(ポリアミド912)、ポリデカメチレンデカミド(ポリアミド1010)、ポリデカメチレンドデカミド(ポリアミド1012)及びポリドデカメチレンドデカミド(ポリアミド1212)からなる群より選ばれる少なくとも1種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体である、上記(1)又は(2)の積層チューブ。

(4) 前記脂肪族ポリアミド(A1)が、末端基濃度の異なる少なくとも2種類以上の脂肪族ポリアミドからなる脂肪族ポリアミド混合物であり、

該脂肪族ポリアミド混合物の末端アミノ基濃度を[A1] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を[B1] ($\mu\text{eq/g}$)とした時、前記脂肪族ポリアミド混合物は、 $[A1] > [B1] + 10$ を満たし、

該脂肪族ポリアミド混合物を構成する一部の脂肪族ポリアミド(A11)は、ポリウンデカンアミド(ポリアミド11)、ポリドデカンアミド(ポリアミド12)、ポリノナメチレンデカミド(ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド(ポリアミド912)、ポリデカメチレンセバカミド(ポリアミド1010)、ポリデカメチレンドデカミド(ポリアミド1012)、及びポリドデカメチレンドデカミド(ポリアミド1212)からなる群より選ばれる少なくとも1種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体であり、

該脂肪族ポリアミド混合物を構成する残部の該脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度を[A12] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を[B12] ($\mu\text{eq/g}$)とした時、脂肪族ポリアミド(A12)は、 $[A12] > [B12] + 40$ を満たし、ポリカプロアミド(ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド(ポリアミド11)、ポリドデカンアミド(ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ポリアミ

ド 6 1 2)、ポリデカメチレンデカミド(ポリアミド 1 0 1 0)、ポリデカメチレンドデカミド(ポリアミド 1 0 1 2)、及びポリドデカメチレンドデカミド(ポリアミド 1 2 1 2)からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体である、上記(1)～(3)のいずれかの積層チューブ。

(5) 前記半芳香族ポリアミド組成物(B)が、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体を含む、上記(1)～(4)のいずれかの積層チューブ。

(6) 前記半芳香族ポリアミド組成物(B)が、導電性が付与された導電性半芳香族ポリアミド組成物(B)である、上記(1)～(5)のいずれかの積層チューブ。

(7) 積層チューブが、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体(C)を含む(c)層を有する、上記(1)～(6)のいずれかの積層チューブ。

(8) 前記含フッ素系重合体(C)が、導電性が付与された導電性含フッ素系重合体(C)である、上記(7)の積層チューブ。

(9) 前記脂肪族ポリアミド組成物(A)を含む(a)層が最外層に配置され、前記半芳香族ポリアミド組成物(B)を含む(b)層が(a)層に対して内側に配置される、上記(1)～(8)のいずれかの積層チューブ。

(10) 前記半芳香族ポリアミド組成物(B)を含む(b)層が最内層に配置される、上記(1)～(9)のいずれかの積層チューブ。

(11) さらに、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体(C)を含む(c)層を有し、該(c)層が(b)層に対して内側に配置される、上記(9)又は(10)の積層チューブ。

(12) 前記積層チューブにおける最内層に、導電性フィラーを含有させた熱可塑性樹脂組成物を含む導電層が配置される、上記(1)～(11)のいずれかの積層チューブ。

(13) 共押出成形により製造される、上記(1)～(12)のいずれかの積層チューブ。

(14) 燃料チューブとして使用される、上記(1)～(13)のいずれかの積層チューブ。

【発明の効果】

【0011】

本発明の積層チューブは、脂肪族ポリアミドとカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体よりなる脂肪族ポリアミド組成物において、脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度とエラストマー重合体が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度の積が特定範囲にある脂肪族ポリアミド組成物を含む層と、特定の構造を有する半芳香族ポリアミドを含む半芳香族ポリアミド組成物からなるを含む層を有することにより、薬液透過防止性、低温耐衝撃性や層間接着性、及びその耐久性等の諸特性に優れる。特にチューブ隔壁から透過して蒸散するアルコール混合炭化水素を抑制し、厳しい環境規制への適合が可能となるため、燃料チューブとして好適である。さらに、長時間燃料に接触・浸漬した後や熱処理後等において、層間接着性の耐久性も改善される。よって、本発明の積層チューブは、あらゆる環境下においても使用可能であり、かつ信頼性が高く、その利用価値は大きい。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の積層チューブは、脂肪族ポリアミド組成物(A)を含む(a)層と半芳香族ポリアミド組成物(B)を含む(b)層を有する、少なくとも 2 層からなる積層チューブであって、前記脂肪族ポリアミド組成物(A)が、脂肪族ポリアミド(A1) 70 質量%以上 95 質量%以下とカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体(A2) 5 質量%以上 30 質量%以下を含み、前記脂肪族ポリアミド組成物(A) 1 g 中における、前記脂肪族ポリアミド(A1)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、前記エラストマー重合体(A2)が有するカルボキシル基及び酸無水

物基の合計濃度を $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) とした時、前記脂肪族ポリアミド組成物 (A) は、 $[X] \times [Y]$ が $200 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上 $1,300 (\mu\text{eq/g})^2$ 以下であり、前記半芳香族ポリアミド組成物 (B) が半芳香族ポリアミド (B1) を含み、半芳香族ポリアミド (B1) は、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン単位及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位と、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を60モル%以上含むジカルボン酸単位よりなる、積層チューブである。

【0013】

1. (a) 層

本発明の積層チューブの (a) 層は、脂肪族ポリアミド組成物 (A) を含む。

10

【0014】

[脂肪族ポリアミド組成物 (A)]

本発明において使用される脂肪族ポリアミド組成物 (A) は、脂肪族ポリアミド (A1) 70質量%以上95質量%以下とカルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体 (A2) 5質量%以上30質量%以下を含有する (以下、脂肪族ポリアミド組成物 (A) と称する場合がある。)。

さらに、脂肪族ポリアミド組成物 (A) 1g 中における、脂肪族ポリアミド (A1) の末端アミノ基濃度を $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$)、エラストマー重合体 (A2) が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) とした時、脂肪族ポリアミド組成物 (A) は、 $[X] \times [Y]$ が $200 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上 $1,300 (\mu\text{eq/g})^2$ 以下である。

20

脂肪族ポリアミド (A1) は、主鎖中にアミド結合 ($-\text{CONH}-$) を有し、脂肪族ポリアミド構造単位であるラクタム、アミノカルボン酸、又は脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸を原料として、溶融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、又は共重合することにより得られる (脂肪族ポリアミド (A1) と称する場合がある。)。

【0015】

ラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ドデカンラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

30

【0016】

脂肪族ジアミンとしては、1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,13-トリデカンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17-ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、1,19-ノナデカンジアミン、1,20-エイコサンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0017】

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、エイコサン二酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0018】

50

脂肪族ポリアミド (A1) としては、ポリカプロアミド (ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド (ポリアミド11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド12)、ポリエチレンアジパミド (ポリアミド26)、ポリテトラメチレンスクシナミド (ポリアミド44)、ポリテトラメチレングルタミド (ポリアミド45)、ポリテトラメチレンアジパミド (ポリアミド46)、ポリテトラメチレンスベラミド (ポリアミド48)、ポリテトラメチレンアゼラミド (ポリアミド49)、ポリテトラメチレンセバカミド (ポリアミド410)、ポリテトラメチレンドデカミド (ポリアミド412)、ポリペンタメチレンスクシナミド (ポリアミド54)、ポリペンタメチレングルタミド (ポリアミド55)、ポリペンタメチレンアジパミド (ポリアミド56)、ポリペンタメチレンスベラミド (ポリアミド58)、ポリペンタメチレンアゼラミド (ポリアミド59)、ポリペンタメチレンセバカミド (ポリアミド510)、ポリペンタメチレンドデカミド (ポリアミド512)、ポリヘキサメチレンスクシナミド (ポリアミド64)、ポリヘキサメチレングルタミド (ポリアミド65)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンスベラミド (ポリアミド68)、ポリヘキサメチレンアゼラミド (ポリアミド69)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド612)、ポリヘキサメチレンテトラデカミド (ポリアミド614)、ポリヘキサメチレンヘキサデカミド (ポリアミド616)、ポリヘキサメチレンオクタデカミド (ポリアミド618)、ポリノナメチレンアジパミド (ポリアミド96)、ポリノナメチレンスベラミド (ポリアミド98)、ポリノナメチレンアゼラミド (ポリアミド99)、ポリノナメチレンセバカミド (ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド912)、ポリデカメチレンアジパミド (ポリアミド106)、ポリデカメチレンスベラミド (ポリアミド108)、ポリデカメチレンアゼラミド (ポリアミド109)、ポリデカメチレンセバカミド (ポリアミド1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド1012)、ポリドデカメチレンアジパミド (ポリアミド126)、ポリドデカメチレンスベラミド (ポリアミド128)、ポリドデカメチレンアゼラミド (ポリアミド129)、ポリドデカメチレンセバカミド (ポリアミド1210)、ポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド1212) 等の単独重合体やこれらを形成する原料を数種用いた共重合体等が挙げられる。

【0019】

これらの中でも、得られる積層チューブの機械的特性、耐熱性等の諸物性を十分に確保し、経済性、入手の容易さの観点から、ポリカプロアミド (ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド (ポリアミド11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンアゼラミド (ポリアミド69)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド612)、ポリノナメチレンデカミド (ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド912)、ポリデカメチレンセバカミド (ポリアミド1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド1012)、ポリドデカメチレンデカミド (ポリアミド1212) やこれらを形成する原料を数種用いた共重合体等が好ましく、ポリカプロアミド (ポリアミド6)、ポリウンデカンアミド (ポリアミド11)、ポリドデカンアミド (ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド66)、ポリヘキサメチレンデカミド (ポリアミド610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド612)、ポリノナメチレンデカミド (ポリアミド910)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド912)、ポリデカメチレンデカミド (ポリアミド1010)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド1012)、及びポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド1212) からなる群より選ばれる少なくとも1種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体がより好ましい。

【0020】

脂肪族ポリアミド (A1) の製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機等の混練反応押出機等、公知のポリアミド製造装置が挙げられる。重合方法としては溶融重合、溶液重

合や固相重合等の公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

【0021】

また、JIS K-6920に準拠して、96%硫酸、ポリマー濃度1%、25℃の条件下にて測定した脂肪族ポリアミド(A1)の相対粘度は、得られる積層チューブの機械的性質を確保することと、熔融時の粘度を適正範囲にして積層チューブの望ましい成形性を確保する観点から、1.5以上5.0以下であることが好ましく、2.0以上4.5以下であることがより好ましい。

【0022】

脂肪族ポリアミド(A1)は、該ポリアミド1gあたりの末端アミノ基濃度を[A1] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度を[B1] ($\mu\text{eq/g}$)とした時、後記半芳香族ポリアミド組成物(B)との層間接着性、及びその耐久性を十分に得る観点から、[A1] > [B1] + 10を満たすことが好ましく、[A1] > [B1] + 20であることがより好ましく、[A1] > [B1] + 25であることがさらに好ましい。さらに、ポリアミドの熔融安定性やゲル状物発生抑制の観点から、[A1] > 30であることが好ましく、 $30 < [A1] < 140$ であることがより好ましい。

【0023】

なお、末端アミノ基濃度[A1] ($\mu\text{eq/g}$)は、該ポリアミドをフェノール/メタノール混合溶液に溶解し、0.05Nの塩酸で滴定して測定することができる。末端カルボキシル基濃度[B1] ($\mu\text{eq/g}$)は、該ポリアミドをベンジルアルコールに溶解し、0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定することができる。

【0024】

脂肪族ポリアミド(A1)は、前記ポリアミド原料を、アミン類の存在下に、熔融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、又は共重合することにより製造される。あるいは、重合後、アミン類の存在下に、熔融混練することにより製造される。このように、アミン類は、重合時の任意の段階、あるいは、重合後、熔融混練時の任意の段階において添加できるが、積層チューブの層間接着性を考慮した場合、重合時の段階で添加することが好ましい。

上記アミン類としてはモノアミン、ジアミン、トリアミン、ポリアミンが挙げられる。また、アミン類の他に、上記の末端基濃度条件の範囲を外れない限り、必要に応じて、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等のカルボン酸類を添加しても良い。これら、アミン類、カルボン酸類は、同時に添加しても、別々に添加しても良い。また、下記例示のアミン類、カルボン酸類は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】

添加するモノアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデシレンアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；ベンジルアミン、 β -フェニルメチルアミン等の芳香族モノアミン；N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、N,N-ジヘキシルアミン、N,N-ジオクチルアミン等の対称第二アミン；N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-ブチルアミン、N-メチル-N-ドデシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルアミン、N-エチル-N-ヘキサデシルアミン、N-エチル-N-オクタデシルアミン、N-プロピル-N-ヘキサデシルアミン、N-プロピル-N-ベンジルアミン等の混成第二アミンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0026】

添加するジアミンの具体例としては、1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジア

10

20

30

40

50

ミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 15-ペンタデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン、1, 17-ヘプタデカンジアミン、1, 18-オクタデカンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン；1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、ビス（アミノエチル）ピペラジン、2, 5-ビス（アミノメチル）ノルボルナン、2, 6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン、3, 8-ビス（アミノメチル）トリシクロデカン、4, 9-ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環式ジアミン；m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0027】

20

添加するトリアミンの具体例としては、1, 2, 3-トリアミノプロパン、1, 2, 3-トリアミノ-2-メチルプロパン、1, 2, 4-トリアミノブタン、1, 2, 3, 4-テトラミノブタン、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 3-トリアミノシクロヘキサン、1, 2, 4, 5-テトラミノシクロヘキサン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノナフタレン、2, 5, 7-トリアミノナフタレン、2, 4, 6-トリアミノピリジン、1, 2, 7, 8-テトラミノナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラミノナフタレンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0028】

30

添加するポリアミンは、第1級アミノ基（ $-NH_2$ ）及び／又は第2級アミノ基（ $-NH-$ ）を複数有する化合物であればよく、例えば、ポリアルキレンイミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等が挙げられる。活性水素を備えたアミノ基は、ポリアミンの反応点である。

【0029】

ポリアルキレンイミンは、エチレンイミンやプロピレンイミン等のアルキレンイミンをイオン重合させる方法、或いは、アルキルオキサゾリンを重合させた後、該重合体を部分加水分解又は完全加水分解させる方法等で製造される。ポリアルキレンポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、或いは、エチレンジアミンと多官能化合物との反応物等が挙げられる。ポリビニルアミンは、例えば、N-ビニルホルムアミドを重合させてポリ（N-ビニルホルムアミド）とした後、該重合体を塩酸等の酸で部分加水分解又は完全加水分解することにより得られる。ポリアリルアミンは、一般に、アリルアミンモノマーの塩酸塩を重合させた後、塩酸を除去することにより得られる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、ポリアルキレンイミンが好ましい。

40

【0030】

ポリアルキレンイミンとしては、エチレンイミン、プロピレンイミン、1, 2-ブチレンイミン、2, 3-ブチレンイミン、1, 1-ジメチルエチレンイミン等の炭素原子数2以上8以下のアルキレンイミンの1種又は2種以上を常法により重合して得られる単体重合体や共重合体が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンイミンがより好ましい。ポ

50

リアルキレンイミンは、アルキレンイミンを原料として、これを開環重合させて得られる1級アミン、2級アミン、及び3級アミンを含む分岐型ポリアルキレンイミン、あるいはアルキルオキサゾリンを原料とし、これを重合させて得られる1級アミンと2級アミンのみを含む直鎖型ポリアルキレンイミン、三次元状に架橋された構造のいずれであってもよい。さらに、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ジヘキサメチレントリアミン、アミノプロピルエチレンジアミン、ビスアミノプロピルエチレンジアミン等を含むものであってもよい。ポリアルキレンイミンは、通常、含まれる窒素原子上の活性水素原子の反応性に由来して、第3級アミノ基の他、活性水素原子をもつ第1級アミノ基や第2級アミノ基（イミノ基）を有する。

10

【0031】

ポリアルキレンイミン中の窒素原子数は特に制限されず、4以上3,000であることが好ましく、8以上1,500以下であることがより好ましく、11以上500以下であることがさらに好ましい。また、ポリアルキレンイミンの数平均分子量は、100以上20,000以下であることが好ましく、200以上10,000以下であることがより好ましく、500以上8,000以下であることがさらに好ましい。

【0032】

一方、添加するカルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、ドコサン二酸、ジグリコール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、2,4,4-トリメチルアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、*m*-キシリレンジカルボン酸、*p*-キシリレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,3,5-ペントントリカルボン酸、1,2,6-ヘキサントリカルボン酸、1,3,6-ヘキサントリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメシン酸等のトリカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

20

30

【0033】

添加されるアミン類の使用量は、製造しようとする脂肪族ポリアミド（A1）の末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度、及び相対粘度を考慮して、公知の方法により適宜決められる。通常、ポリアミド原料1モルに対して（繰り返し単位を構成する単量体又は単量体ユニット1モル）、アミン類の添加量は、十分な反応性を得ることと、所望の粘度を有するポリアミドの製造を容易とする観点から、0.5meq/モル以上20meq/モル以下であることが好ましく、1.0meq/モル以上10meq/モル以下であることがより好ましい（アミノ基の当量（eq）は、カルボキシル基と1：1で反応してアミド基を形成するアミノ基の量を1当量とする。）。

40

【0034】

脂肪族ポリアミド（A1）においては、上記例示のアミン類のうち、末端基濃度の条件を満たすために、ジアミン及び／又はポリアミンを重合時に添加することが好ましく、ゲル発生抑制という観点から、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、及びポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を重合時に添加することがより好ましく、押出用途として所望の相対粘度と本発明の末端アミノ基濃度の条件を同時に満たすために、ポリアミンを

50

重合時に添加することがさらに好ましい。

【0035】

また、脂肪族ポリアミド（A1）は、上記末端基濃度を満たす限りにおいては、末端基濃度の異なる2種類以上の脂肪族ポリアミドからなる脂肪族ポリアミド混合物であることも好ましい。この場合、脂肪族ポリアミド混合物の末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度は、混合物を構成する脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度、及びその配合割合により決まる。

単独の脂肪族ポリアミドで、本発明に規定された末端基濃度の範囲内にあり、相対粘度も好ましい範囲内にあるものを得ることは可能である。しかし、相対粘度の高いものを得ようとした場合、長時間の重合を要するため、生産上不利である。また、重合時間を短縮しようとしても、減圧度の他に、重合温度等を上げなければならず、長時間チューブの製造を続けると、ゲル状物が多数発生するなどの現象が起こる場合がある。一方、相対粘度の低いものの製造は容易となるが、得られる積層チューブの機械的性質を十分に確保できない場合がある。

末端基濃度の異なる2種類以上の脂肪族ポリアミドからなる脂肪族ポリアミド混合物において、全部の脂肪族ポリアミドが上記末端基濃度を満たしてもよいが、脂肪族ポリアミド（A1）の一部は、末端アミノ基濃度が小さく、相対粘度が比較的高い脂肪族ポリアミドと、残部は、末端アミノ基濃度が大きく、相対粘度が比較的低い脂肪族ポリアミドからなる脂肪族ポリアミド混合物であることが、脂肪族ポリアミド（A1）の生産性の観点から好ましい。

【0036】

即ち、脂肪族ポリアミド（A1）が、末端基濃度の異なる少なくとも2種類以上の脂肪族ポリアミド混合物であり、該脂肪族ポリアミド混合物の末端アミノ基濃度を[A1]（ $\mu\text{eq/g}$ ）、末端カルボキシル基濃度を[B1]（ $\mu\text{eq/g}$ ）とした時、該脂肪族ポリアミド混合物が、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得る観点から、 $[A1] > [B1] + 10$ であることが好ましく、 $[A1] > [B1] + 20$ であることがより好ましく、 $[A1] > [B1] + 25$ であることがさらに好ましい。該脂肪族ポリアミド混合物を構成する一部の脂肪族ポリアミド（A11）は、機械的特性、耐薬品性、及び柔軟性に優れた積層チューブを得る観点から、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリノナメチレンデカミド（ポリアミド910）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド912）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド1010）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド1012）、及びポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド1212）からなる群より選ばれる少なくとも1種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体であることが好ましく、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）又はポリドデカンアミド（ポリアミド12）であることがより好ましい。

該脂肪族ポリアミド混合物を構成する残部の該脂肪族ポリアミド（A12）の末端アミノ基濃度を[A12]（ $\mu\text{eq/g}$ ）、末端カルボキシル基濃度を[B12]（ $\mu\text{eq/g}$ ）とした時、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得る観点から、 $[A12] > [B12] + 40$ であることが好ましく、 $[A12] > [B12] + 45$ であることがより好ましく、 $[A12] > [B12] + 50$ であることがさらに好ましい。該脂肪族ポリアミド混合物を構成する残部の脂肪族ポリアミド（A12）は、得られる積層チューブの機械的特性、耐薬品性、及び柔軟性に優れ、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得る観点から、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリデカメチレンデカミド（ポリアミド1010）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド1012）、及びポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド1212）からなる群より選ばれる少なくとも1種の単独重合体、及び／又はこれらを形

成する原料を数種用いた共重合体であることが好ましく、ポリウンデカンアミド（ポリアミド 11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド 12）、ポリカプロアミド（ポリアミド 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド 610）、及びポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド 612）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単独重合体、及び／又はこれらを形成する原料を数種用いた共重合体であることがより好ましい。

【0037】

JIS K-6920 に準拠して、96% 硫酸、ポリマー濃度 1%、25℃ の条件下にて測定した脂肪族ポリアミド（A11）の相対粘度は、得られる積層チューブの機械的性質を確保することと、熔融時の粘度を適正範囲にして積層チューブの望ましい成形性を確保する観点から、2.0 以上 5.0 以下であることが好ましく、2.1 以上 4.5 以下であることがより好ましい。脂肪族ポリアミド（A12）の相対粘度は、重合時の生産性の観点から、1.5 以上 3.0 以下であることが好ましく、1.7 以上 2.8 以下であることがより好ましい。

【0038】

脂肪族ポリアミド（A11）と脂肪族ポリアミド（A12）の両者の混合割合は、得られる脂肪族ポリアミド混合物の末端基濃度、相対粘度を考慮して決定され、機械的特性、耐薬品性、及び柔軟性に優れた積層チューブを得ることと、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得る観点から、脂肪族ポリアミド混合物中の脂肪族ポリアミド（A11）の含有量は、10 質量% 以上 97 質量% 以下であることが好ましく、12 質量% 以上 95 質量% 以下であることがより好ましく、15 質量% 以上 90 質量% 以下であることがさらに好ましく、脂肪族ポリアミド混合物中の脂肪族ポリアミド（A12）の含有量は、3 質量% 以上 90 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以上 88 質量% 以下であることがより好ましく、10 質量% 以上 85 質量% 以下であることがさらに好ましい。

【0039】

脂肪族ポリアミド組成物（A）は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体（A2）を含有する（エラストマー重合体（A2）と称する場合がある。）。

エラストマー重合体（A2）としては、（エチレン及び／又はプロピレン）／ α -オレフィン系共重合体、（エチレン及び／又はプロピレン）／（ α ， β -不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0040】

前記（エチレン及び／又はプロピレン）／ α -オレフィン系共重合体は、エチレン及び／又はプロピレンと炭素原子数 3 以上の α -オレフィンを共重合した重合体であり、炭素原子数 3 以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4，4-ジメチル-1-ヘキセン、4，4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、1，4-ペンタジエン、1，4-ヘキサジエン、1，5-ヘキサジエン、1，4-オクタジエン、1，5-オクタジエン、1，6-オクタジエン、1，7-オクタジエン、2-メチル-1，5-ヘキサジエン、6-メチル-1，5-ヘプタジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1，7-ノナジエン、4，8-ジメチル-1，4，8-デカトリエン（DMDT）、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジ

エン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 5-ノルボルナジエン等の非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0041】

前記（エチレン及び／又はプロピレン）／（ α , β -不飽和カルボン酸エステル）系共重合体は、エチレン及び／又はプロピレンと α , β -不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 α , β -不飽和カルボン酸エステル単量体としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、メタクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、メタクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、メタクリル酸デシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0042】

また、前記芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン化合物系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン化合物系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体が用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

【0043】

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1, 5-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量の他の不飽和単量体からなる単位を有していてもよい。

共役ジエン化合物系重合体ブロックは、1, 3-ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等の共役ジエン系化合物の1種又は2種以上から形成された重合体ブロックであり、水素添加した芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体では、その共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部又は全部が水素添加により飽和結合になっている。

芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体及びその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。これらの中でも、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体及び／又はその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物重合体ブロックと1個の共役ジエン化合物系重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック-共役ジエン化合物系重合体ブロック-芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体、及びそれらの水素添加物の1種又は2種以上が好ましく用いられ、未水添又は水添スチレン／ブタジエンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレンブロック共重合体、未

水添又は水添スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／（エチレン／ブタジエン）／スチレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／（イソプレン／ブタジエン）／スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0044】

エラストマー重合体（A2）におけるカルボキシル基を有する不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス－4－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸、エンドビスシクロ－〔2．2．1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸、及びこれらカルボン酸の金属塩等の α ， β －不飽和カルボン酸が挙げられる。酸無水物基を有する不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ－〔2．2．1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボン酸無水物等の α ， β －不飽和結合を有するジカルボン酸無水物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、 α ， β －不飽和結合を有するジカルボン酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、無水イタコン酸がより好ましい。

10

【0045】

エラストマー重合体（A2）におけるカルボキシル基及び／又は酸無水物基濃度は、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得るとともに、得られる脂肪族ポリアミド組成物（A）の流動性の観点から、 $25\mu\text{eq/g}$ 以上 $200\mu\text{eq/g}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{eq/g}$ 以上 $150\mu\text{eq/g}$ 以下であることがより好ましい。

20

【0046】

なお、エラストマー重合体（A2）におけるカルボキシル基及び／又は酸無水物基濃度は、該エラストマー重合体をトルエン溶液に溶解し、さらにエタノールを加えて調製した試料溶液を用いて、フェノールフタレインを指示薬とし、 0.1N の KOH エタノール溶液で滴定して測定することができる。

【0047】

脂肪族ポリアミド組成物（A）中の脂肪族ポリアミド（A1）とエラストマー重合体（A2）の両者の混合割合は、得られるチューブの機械的特性を維持し、低温耐衝撃性、流動性や薬液透過防止性や後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に確保する観点から、脂肪族ポリアミド（A1）の含有量は70質量%以上95質量%以下であり、75質量%以上93質量%以下であることが好ましく、80質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、エラストマー重合体（A2）の含有量は5質量%以上30質量%以下であり、7質量%以上25質量%以下であることが好ましく、10質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

30

【0048】

脂肪族ポリアミド（A1）とエラストマー重合体（A2）を混合する方法は特に制限されず、必要に応じて各種添加剤を配合し、従来から知られている各種の方法を採用することができる。例えば、両者をタンブラーやミキサーを用いて、脂肪族ポリアミド（A1）及びエラストマー重合体（A2）のペレット同士を前記の混合割合になるように均一にドライブレンドする方法、両者を必要に応じて添加される他の成分と共に、成形時に使用する濃度で予めドライブレンドし、溶融混練する方法等により製造することができる。溶融混練は、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を使用して行うことができる。

40

【0049】

本発明の脂肪族ポリアミド組成物（A）において、後記半芳香族ポリアミド組成物（B）との層間接着性、及びその耐久性を十分に得るとともに、得られる脂肪族ポリアミド組成物（A）の流動性の観点から、前記脂肪族ポリアミド（A1）及び前記エラストマー重合体（A2）からなる脂肪族ポリアミド組成物（A）合計1g中における、脂肪族ポリアミド（A1）の末端アミノ基濃度〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）と、前記エラストマー重合体（A

50

2) が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度 $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) との積 $[X] \times [Y]$ が $200 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上 $1,300 (\mu\text{eq/g})^2$ 以下であり、 $250 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上 $1,200 (\mu\text{eq/g})^2$ 以下であることが好ましく、 $300 (\mu\text{eq/g})^2$ 以上 $1,100 (\mu\text{eq/g})^2$ 以下であることがより好ましい。

【0050】

なお、脂肪族ポリアミド (A1) 及びエラストマー重合体 (A2) の脂肪族ポリアミド組成物 (A) 合計 1 g 中における、脂肪族ポリアミド (A1) の末端アミノ基濃度 $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$)、及びエラストマー重合体 (A2) が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度 $[Y]$ ($\mu\text{eq/g}$) は、前記の方法により、それぞれ、指示薬を用いた中和滴定により求め、さらに、脂肪族ポリアミド (A1) とエラストマー重合体 (A2) の質量比を用いて計算して求めることができる。

10

【0051】

また、脂肪族ポリアミド組成物 (A) には、可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、トルエンスルホン酸アルキルアミド類、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類等が挙げられる。

【0052】

ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類としては、ベンゼンスルホン酸プロピルアミド、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、ベンゼンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミド等が挙げられる。トルエンスルホン酸アルキルアミド類としては、N-エチルー o-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルー p-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルー o-トルエンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミド、N-エチルー p-トルエンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミド等が挙げられる。ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、o-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、o-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、o-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、o-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、p-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、o-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、p-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、o-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、o-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、o-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、o-ヒドロキシ安息香酸 n-オクチル、p-ヒドロキシ安息香酸 n-オクチル、o-ヒドロキシ安息香酸デシル、p-ヒドロキシ安息香酸デシル、o-ヒドロキシ安息香酸ドデシル、p-ヒドロキシ安息香酸ドデシル等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

20

30

これらの中でも、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、ベンゼンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミド等のベンゼンスルホン酸アルキルアミド類；N-エチルー p-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルー p-トルエンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミド等のトルエンスルホン酸アルキルアミド類；p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル等のヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類が好ましく、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシルがより好ましい。

40

【0053】

可塑剤の含有量は、積層チューブの柔軟性や低温耐衝撃性を十分に確保する観点から、脂肪族ポリアミド組成物 (A) 100 質量部に対して、1 質量部以上 30 質量部以下であることが好ましく、2 質量部以上 20 質量部以下であることがより好ましい。

【0054】

脂肪族ポリアミド組成物 (A) には、脂肪族ポリアミド (A1) とエラストマー重合体 (A2) に加えて、他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂を添加してもよい。

他のポリアミド系樹脂としては、ポリメタキシリレンアジパミド (ポリアミド MXD6)、ポリメタキシリレンスベラミド (ポリアミド MXD8)、ポリメタキシリレンアゼラ

50

ミド（ポリアミドMXD9）、ポリメタキシリレンセバカミド（ポリアミドMXD10）、ポリメタキシリレンドデカミド（ポリアミドMXD12）、ポリメタキシリレンテレフタラミド（ポリアミドMXDT）、ポリメタキシリレンイソフタラミド（ポリアミドMXDI）、ポリメタキシリレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミドMXDT（H））、ポリメタキシリレンナフタラミド（ポリアミドMXDN）、ポリパラキシリレンアジパミド（ポリアミドPXD6）、ポリパラキシリレンスベラミド（ポリアミドPXD8）、ポリパラキシリレンアゼラミド（ポリアミドPXD9）、ポリパラキシリレンセバカミド（ポリアミドPXD10）、ポリパラキシリレンドデカミド（ポリアミドPXD12）、ポリパラキシリレンテレフタラミド（ポリアミドPXD T）、ポリパラキシリレンイソフタラミド（ポリアミドPXD I）、ポリパラキシリレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミドPXD T（H））、ポリパラキシリレンナフタラミド（ポリアミドPXD N）、ポリパラフェニレンテレフタラミド（PPTA）、ポリパラフェニレンイソフタラミド（PPIA）、ポリメタフェニレンテレフタラミド（PMTA）、ポリメタフェニレンイソフタラミド（PMIA）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンアジパミド）（ポリアミド2，6－BAN6）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンスベラミド）（ポリアミド2，6－BAN8）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンアゼラミド）（ポリアミド2，6－BAN9）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンセバカミド）（ポリアミド2，6－BAN10）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンドデカミド）（ポリアミド2，6－BAN12）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンテレフタラミド）（ポリアミド2，6－BANT）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンイソフタラミド）（ポリアミド2，6－BANI）、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド）（ポリアミド2，6－BANT（H））、ポリ（2，6－ナフタレンジメチレンナフタラミド）（ポリアミド2，6－BANN）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンアジパミド）（ポリアミド1，3－BAC6）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンスベラミド）（ポリアミド1，3－BAC8）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンアゼラミド）（ポリアミド1，3－BAC9）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンセバカミド）（ポリアミド1，3－BAC10）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンドデカミド）（ポリアミド1，3－BAC12）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンテレフタラミド）（ポリアミド1，3－BACT）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンイソフタラミド）（ポリアミド1，3－BACI）、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド）（ポリアミド1，3－BACT（H））、ポリ（1，3－シクロヘキサンジメチレンナフタラミド）（ポリアミド1，3－BACN）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンアジパミド）（ポリアミド1，4－BAC6）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンスベラミド）（ポリアミド1，4－BAC8）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンアゼラミド）（ポリアミド1，4－BAC9）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンセバカミド）（ポリアミド1，4－BAC10）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンドデカミド）（ポリアミド1，4－BAC12）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタラミド）（ポリアミド1，4－BACT）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンイソフタラミド）（ポリアミド1，4－BACI）、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド）（ポリアミド1，4－BACT（H））、ポリ（1，4－シクロヘキサンジメチレンナフタラミド）（ポリアミド1，4－BACN）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンアジパミド）（ポリアミドPACM6）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンスベラミド）（ポリアミドPACM8）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンアゼラミド）（ポリアミドPACM9）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンセバカミド）（ポリアミドPACM10）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンドデカミド）（ポリアミドPACM12）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンテトラデカミド）（ポリアミドPACM14）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンヘキサデカミド）（ポリアミドPACM16）、ポリ（4，4’－メチレンビスシクロヘキシレンオクタデカミド）（

10

20

30

40

50

ポリアミドPACM18)、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシレンテレフタラミド)(ポリアミドPACMT)、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシレンイソフタラミド)(ポリアミドPACMI)、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミドPACMT(H))、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシレンナフタラミド)(ポリアミドPACMN)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)アジパミド)(ポリアミドMACM6)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)スベラミド)(ポリアミドMACM8)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)アゼラミド)(ポリアミドMACM9)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)セバカミド)(ポリアミドMACM10)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)ドデカミド)(ポリアミドMACM12)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)テトラデカミド)(ポリアミドMACM14)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)ヘキサデカミド)(ポリアミドMACM16)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)オクタデカミド)(ポリアミドMACM18)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)テレフタラミド)(ポリアミドPACMT)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)イソフタラミド)(ポリアミドPACMI)、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)ヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミドPACMT(H))、ポリ(4,4'-メチレンビス(2-メチル-シクロヘキシレン)ナフタラミド)(ポリアミドPACMN)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンアジパミド)(ポリアミドPACP6)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンスベラミド)(ポリアミドPACP8)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンアゼラミド)(ポリアミドPACP9)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンセバカミド)(ポリアミドPACP10)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンドデカミド)(ポリアミドPACP12)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンテトラデカミド)(ポリアミドPACP14)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンヘキサデカミド)(ポリアミドPACP16)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンオクタデカミド)(ポリアミドPACP18)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンテレフタラミド)(ポリアミドPACPT)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンイソフタラミド)(ポリアミドPACPI)、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミドPACPT(H))、ポリ(4,4'-プロピレンビスシクロヘキシレンナフタラミド)(ポリアミドPACPN)、ポリイソホロンアジパミド(ポリアミドIPD6)、ポリイソホロンスベラミド(ポリアミドIPD8)、ポリイソホロンアゼラミド(ポリアミドIPD9)、ポリイソホロンセバカミド(ポリアミドIPD10)、ポリイソホロンドデカミド(ポリアミドIPD12)、ポリイソホロンテレフタラミド(ポリアミドIPDT)、ポリイソホロンイソフタラミド(ポリアミドIPDI)、ポリイソホロンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミドIPDT(H))、ポリイソホロンナフタラミド(ポリアミドIPDN)、ポリテトラメチレンテレフタラミド(ポリアミド4T)、ポリテトラメチレンイソフタラミド(ポリアミド4I)、ポリテトラメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド4T(H))、ポリテトラメチレンナフタラミド(ポリアミド4N)、ポリペンタメチレンテレフタラミド(ポリアミド5T)、ポリペンタメチレンイソフタラミド(ポリアミド5I)、ポリペンタメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド5T(H))、ポリペンタメチレンナフタラミド(ポリアミド5N)、ポリヘキサメチレンテレフタラミド(ポリアミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタラミド(ポリアミド6I)、ポリヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド6T(H))、ポリヘキサメチレンナフタラミド(ポリアミド6N)、ポリ(2-メチルペンタメチレンテレフタラミド)(ポリアミドM5T)、ポリ(2-メチルペンタメチレンイソフタラミド)(ポリアミドM5I)、ポリ(2-メチルペンタメチレンヘキサヒドロテレ

10

20

30

40

50

フタラミド) (ポリアミドM5T(H))、ポリ(2-メチルペンタメチレンナフタラミド) (ポリアミドM5N)、ポリノナメチレンイソフタラミド (ポリアミド9I)、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド9T(H))、ポリ(2-メチルオクタメチレンイソフタラミド) (ポリアミドM8I)、ポリ(2-メチルオクタメチレンヘキサヒドロテレフタラミド) (ポリアミドM8T(H))、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド (ポリアミドTMHT)、ポリトリメチルヘキサメチレンイソフタラミド (ポリアミドTMHI)、ポリトリメチルヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミドTMHT(H))、ポリトリメチルヘキサメチレンナフタラミド (ポリアミドTMHN)、ポリデカメチレンテレフタラミド (ポリアミド10T)、ポリデカメチレンイソフタラミド (ポリアミド10I)、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド10T(H))、ポリデカメチレンナフタラミド (ポリアミド10N)、ポリウンデカメチレンテレフタラミド (ポリアミド11T)、ポリウンデカメチレンイソフタラミド (ポリアミド11I)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド11T(H))、ポリウンデカメチレンナフタラミド (ポリアミド11N)、ポリドデカメチレンテレフタラミド (ポリアミド12T)、ポリドデカメチレンイソフタラミド (ポリアミド12I)、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド12T(H))、ポリドデカメチレンナフタラミド (ポリアミド12N) やこれらポリアミドの原料を数種用いた共重合体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0055】

また、混合するその他の熱可塑性樹脂としては、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体(A2)以外的高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン(PB)、ポリメチルペンテン(TPX)等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン(PS)、シンジオタクチックポリスチレン(PPS)、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体(MS)、メタクリル酸メチル／スチレン／ブタジエン共重合体(MBS)等のポリスチレン系樹脂；カルボキシル基及びその塩、酸無水物基、エポキシ基等の官能基が含有された上記ポリオレフィン系樹脂やポリスチレン系樹脂；ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、ポリ(エチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート)共重合体(PET/PEI)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリアリレート(PAR)、液晶ポリエステル(LCP)、ポリ乳酸(PLA)、ポリグリコール酸(PGA)等のポリエステル系樹脂；ポリアセタール(POM)、ポリフェニレンエーテル(PPO)等のポリエーテル系樹脂；、ポリサルホン(PSU)、ポリエーテルスルホン(PESU)、ポリフェニルサルホン(PPSU)等のポリサルホン系樹脂；ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリチオエーテルサルホン(PTES)等のポリチオエーテル系樹脂；ポリケトン(PK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリエーテルエーテルエーテルケトン(PEEEK)、ポリエーテルケトンケトンケトン(PEKKK)、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン(PEKEKK)等のポリケトン系樹脂；ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体(AS)、メタクリロニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体(NBR)等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル(PEMA)等のポリメタクリレート系樹脂；ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／アクリル酸メチル共重合体等のポリビ

ニル系樹脂；酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂；ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）、ポリクロロフルオロエチレン（P C T F E）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（E T F E）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／ビニリデンフルオライド共重合体（T H V）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（P F A）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、クロロトリフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）／テトラフルオロエチレン共重合体（C P T）等のフッ素系樹脂；ポリカーボネート（P C）等のポリカーボネート系樹脂；熱可塑性ポリイミド（T P I）、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド（P A I）、ポリエステルアミドイミド等のポリイミド系樹脂；熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリアミドエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0056】

他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂の含有量は、脂肪族ポリアミド組成物（A）100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

20

【0057】

さらに、脂肪族ポリアミド組成物（A）には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、着色剤等を添加してもよい。

【0058】**2.（b）層**

本発明の積層チューブの（b）層は、半芳香族ポリアミド組成物（B）を含み、半芳香族ポリアミド組成物（B）は半芳香族ポリアミド（B1）を含む。

【0059】

<半芳香族ポリアミド（B1）>

30

本発明において使用される半芳香族ポリアミド（B1）は、全ジアミン単位に対して、1，9－ノナンジアミン単位及び／又は2－メチルー1，8－オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位と、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を60モル%以上含むジカルボン酸単位よりなる（以下、半芳香族ポリアミド（B1）と称する場合がある。）。

【0060】

半芳香族ポリアミド（B1）中の1，9－ノナンジアミン単位及び／又は2－メチルー1，8－オクタンジアミン単位の合計含有量は、得られる積層チューブの耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性、薬液透過防止性等の諸物性を十分に確保する観点から、全ジアミン単位に対して、60モル%以上であり、75モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。さらに、1，9－ノナンジアミン単位と2－メチルー1，8－オクタンジアミン単位を併用する場合は、1，9－ノナンジアミン単位と2－メチルー1，8－オクタンジアミン単位のモル比は、成形性と耐衝撃性のバランスの観点から、30：70モル%以上98：2モル%以下であることが好ましく、40：60モル%以上95：5モル%以下であることがより好ましい。

40

【0061】

半芳香族ポリアミド（B1）中のジアミン単位は、本発明の積層チューブの優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、1，9－ノナンジアミン単位及び2－メチルー1，8－オクタンジアミン単位以外の他のジアミン単位を含んでいてもよい。他のジアミン単位としては、1，2－エタンジアミン、1，3－プロパンジアミン、1，4－ブタンジアミン

50

、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミンから誘導される単位；1, 3-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、ビス（アミノエチル）ピペラジン、2, 5-ビス（アミノメチル）ノルボルナン、2, 6-ビス（アミノメチル）ノルボルナン、3, 8-ビス（アミノメチル）トリシクロデカン、4, 9-ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環式ジアミンから誘導される単位；m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 4-ビス（アミノメチル）ナフタレン、1, 5-ビス（アミノメチル）ナフタレン、2, 6-ビス（アミノメチル）ナフタレン、2, 7-ビス（アミノメチル）ナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンから誘導される単位が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。これら他のジアミン単位の含有量は、全ジアミン単位に対して、40モル%以下であり、25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

【0062】

また、半芳香族ポリアミド（B1）中のテレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位の合計含有量は、得られる積層チューブの耐熱性、耐薬品性、薬液透過防止性等を十分に確保する観点から、全ジカルボン酸単位に対して、60モル%以上であり、75モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。

【0063】

ナフタレンジカルボン酸単位としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸等から誘導される単位が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記ナフタレンジカルボン酸単位の中でも、経済性や入手の容易さを考慮して、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。

【0064】

半芳香族ポリアミド（B1）中のジカルボン酸単位は、本発明の積層チューブの優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、テレフタル酸単位及び／又はナフタレンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含んでいてもよい。他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、2, 2-ジエチルコハク酸、スベリン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、2, 4, 4-トリメチルアジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、エイコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸から誘導される単位；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸から誘導される単位；フタル酸、イソフタル酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルプロパ

ン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-トリフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記単位の中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。これら他のジカルボン酸単位の含有量は、全ジカルボン酸単位に対して、40モル%以下であり、25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸を溶融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0065】

半芳香族ポリアミド(B1)には、本発明の積層チューブの優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、ジカルボン酸単位及びジアミン単位以外のその他の単位を含んでもよい。その他の単位としては、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ドデカンラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンのラクタムから誘導される単位；6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸；p-アミノメチル安息香酸等の芳香族アミノカルボン酸のアミノカルボン酸から誘導される単位が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。その他の単位の含有量は、全ジカルボン酸単位に基づいて、30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

【0066】

JIS K-6920に準拠して、96%硫酸、ポリマー濃度1%、25℃の条件下にて測定した半芳香族ポリアミド(B1)の相対粘度は、得られる積層チューブの機械的性質を確保することと、溶融時の粘度を適正範囲にして積層チューブの望ましい成形性を確保する観点から、1.5以上4.0以下であることが好ましく、1.8以上3.5以下であることがより好ましく、2.0以上3.0以下であることがさらに好ましい。

【0067】

なお、半芳香族ポリアミド(B1)の末端基の種類及びその濃度や分子量分布は特に制限されない。分子量調節や成形加工時の溶融安定化のため、モノアミン、ジアミン、ポリアミン、モノカルボン酸、ジカルボン酸のうちの1種あるいは2種以上を適宜組合せて添加することができる。例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン；1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン等の脂環式ジアミン；m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；ポリアルキレンイミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等のポリアミン；酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソ酪酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸；アジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、2,4,4-トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これら分子量調節剤の使用

量は分子量調節剤の反応性や重合条件により異なるが、最終的に得ようとするポリアミドの相対粘度が前記の範囲になるように適宜決められる。

【0068】

溶融安定性を考慮すると、半芳香族ポリアミド（B1）の分子鎖の末端が末端封止剤により封止されていることが好ましく、末端基の10%以上が封止されていることがより好ましく、末端基の20%以上が封止されていることがさらに好ましい。末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基又はカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性、封止末端の安定性等の観点から、モノカルボン酸又はモノアミンが好ましく、取扱いの容易さ等の観点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸等の酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類等も使用できる。

10

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、前記の脂肪族モノカルボン酸、脂環式モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の観点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、前記の脂肪族モノアミン、脂環式モノアミン、芳香族モノアミン等が挙げられる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性、価格等の観点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアシルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

20

末端封止剤の使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件等を考慮して、適宜選択することができる。重合度の調整の観点から、原料成分であるジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.1モル%以上15モル%以下であることが好ましい。

【0069】

さらに、半芳香族ポリアミド（B1）の製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機等の混練反応押出機等、公知のポリアミド製造装置が挙げられる。重合方法としては溶融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

30

【0070】

半芳香族ポリアミド（B1）を製造する際、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらの塩又はエステル等を添加することができる。リン酸、亜リン酸、次亜リン酸の塩又はエステルとしては、例えば、リン酸、亜リン酸、又は次亜リン酸とカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属塩、リン酸、亜リン酸、又は次亜リン酸のアンモニウム塩、リン酸、亜リン酸、又は次亜リン酸のエチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、デシルエステル、ステアシルエステル、フェニルエステル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0071】

半芳香族ポリアミド組成物（B）には、半芳香族ポリアミド（B1）とともに、他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂としては、前記脂肪族ポリアミド組成物（A）の場合と同様の樹脂が挙げられる。さらに、脂肪族ポリアミド（A1）との混合物であっても構わない。混合物中の半芳香族ポリアミド（B1）の含有量は60質量%以上であることが好ましい。

【0072】

50

さらに、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機質充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、着色剤、潤滑剤、耐衝撃改良材等を添加してもよい。半芳香族ポリアミド（Ｂ１）の低温耐衝撃性を改良するために、耐衝撃改良材を添加することが好ましく、耐衝撃改良材としては、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）の説明中に記載した、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体（Ａ２）がより好ましい。また、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）は、導電性が付与された導電性半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）であってもよく、導電性半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を用いることにより、得られる積層チューブは静電気除去性能が優れる。導電性半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）は、導電性フィラーを含有させた熱可塑性樹脂組成物を含む導電層について後記するように、導電性フィラーを添加することによって得ることができる。

10

【００７３】

３．積層チューブ

本発明に係わる積層チューブは、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層を有する、少なくとも２層からなる。半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層を有することも必須であり、薬液透過防止性向上が図れる。

【００７４】

好ましい実施態様として、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層は、積層チューブの最外層に配置される。脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層が最外層に配置されることにより、耐薬品性や柔軟性に優れた積層チューブを得ることが可能となる。

20

【００７５】

より好ましい実施態様としては、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層は、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層に対して内側に配置される。さらに好ましい実施態様としては、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層は、積層チューブの最内層に配置される。半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層が最内層に配置されることにより、耐劣化燃料性に優れる積層チューブが得られるとともに、含アルコールガソリンとの接触によるモノマーやオリゴマー等低分子量成分の溶出を抑制することが可能となる。半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層が最内層に配置される場合、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）は、導電性が付与された導電性半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）であってもよく、導電性半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を用いることにより、得られる積層チューブは静電気除去性能が優れる。

30

【００７６】

本発明の積層チューブでは、各層の厚みは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層チューブにおける全体の層数、用途等に応じて調節し得るが、それぞれの層の厚みは、積層チューブの薬液透過防止性、低温耐衝撃性、柔軟性等の特性を考慮して決定される。一般には、（ａ）層、（ｂ）層の厚みは、積層チューブ全体の厚みに対して、それぞれ３％以上９０％以下であることが好ましい。低温耐衝撃性と薬液透過防止性のバランスを考慮して、（ｂ）層の厚みは、積層チューブ全体の厚みに対して、５％以上８０％以下であることがより好ましく、７％以上５０％以下であることがさらに好ましい。

40

【００７７】

また、本発明の積層チューブにおける全体の層数は、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層、半芳香族ポリアミド組成物（Ｂ）を含む（ｂ）層を有する、少なくとも２層である限り、特に限定されない。さらに、本発明の積層チューブは、（ａ）層、（ｂ）層の２層以外に、更なる機能を付与、あるいは経済的に有利な積層チューブを得るために、他の熱可塑性樹脂を含む層を１層又は２層以上を有していてもよい。本発明の積層チューブの層数は２層以上であるが、チューブ製造装置の機構から判断して８層以下であることが好ましく、２層以上７層以下であることがより好ましい。

【００７８】

本発明の積層チューブは、脂肪族ポリアミド組成物（Ａ）を含む（ａ）層、及び半芳香

50

10

本発明において使用される含フッ素系重合体（C）は、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体である（以下、含フッ素系重合体（C）と称する場合がある。）。

20

30

40

50

$\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_8\text{H}$ 等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ で表される化合物が好ましく、式中の n は2以上4以下であることが、含フッ素系重合体(C)の薬液透過防止性と耐環境応力亀裂性のバランスの観点からより好ましい。

【0083】

含フッ素系重合体(C)は、上記含フッ素単量体に加えて、さらに非フッ素含有単量体に基づく重合単位を含有してもよい。非フッ素含有単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブテン等の炭素原子数2以上4以下のオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、クロトン酸メチル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル(MVE)、エチルビニルエーテル(EVE)、ブチルビニルエーテル(BVE)、イソブチルビニルエーテル(IBVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、グリシジルビニルエーテル等のビニルエーテル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルが好ましく、エチレンがより好ましい。

【0084】

含フッ素系重合体(C)の中でも、耐熱性、耐薬品性、及び薬液透過防止性の観点から、少なくとも、フッ化ビニリデン単位(VDF単位)からなる共重合体(C1)、少なくとも、テトラフルオロエチレン単位(TFE単位)及びエチレン単位(E単位)からなる共重合体(C2)、少なくとも、テトラフルオロエチレン単位(TFE単位)及びヘキサフルオロプロピレン単位(HFP単位)及び／又は上記一般式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{f-1}$ (ここで、 R^{f-1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるPAVEに由来するPAVE単位からなる共重合体(C3)、少なくとも、クロロトリフルオロエチレン単位(CTFE単位)からなる共重合体(C4)、少なくとも、クロロトリフルオロエチレン単位(CTFE単位)及びテトラフルオロエチレン単位(TFE単位)からなる共重合体(C5)であることが好ましい。

【0085】

少なくとも、フッ化ビニリデン単位(VDF単位)からなる共重合体(C1)(以下、VDF共重合体(C1)と称する場合がある。)としては、例えば、

フッ化ビニリデン単独重合体(ポリフッ化ビニリデン(PVDF))(C1-1)、

VDF単位とTFE単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、VDF単位の含有量が30モル%以上99モル%以下、及びTFE単位の含有量が1モル%以上70モル%以下である共重合体(C1-2)、

VDF単位とTFE単位、及びトリクロロフルオロエチレン単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、VDF単位の含有量が10モル%以上90モル%以下、TFE単位の含有量が0モル%以上90モル%以下、及びトリクロロフルオロエチレン単位の含有量が0モル%以上30モル%以下である共重合体(C1-3)、

VDF単位とTFE単位、及びHFP単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、VDF単位の含有量が10モル%以上90モル%以下、TFE単位の含有量が0モル%以上90モル%以下、及びHFP単位の含有量が0モル%以上30モル%以下である共重合体(C1-4)等が挙げられる。

【0086】

上記共重合体(C1-4)において、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、VDF単位の含有量は15モル%以上84モル%以下、TFE単位の含有量は15モル%以上84モル%以下、及びHFP単位の含有量は0モル%以上30モル%以下であることが好ましい。

【0087】

少なくとも、テトラフルオロエチレン単位（TFE単位）及びエチレン単位（E単位）からなる共重合体（C2）としては（以下、TFE共重合体（C2）と称する場合がある。）、例えば、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が20モル%以上である重合体が挙げられ、さらには、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が20モル%以上80モル%以下、E単位の含有量が20モル%以上80モル%以下、及びこれらと共重合可能な単量体に由来する単位の含有量が0モル%以上60モル%以下である共重合体等が挙げられる。

【0088】

上記共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、上記一般式 $CF_2 = CFOR^{f1}$ （ここで、 R^{f1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。）、上記一般式 $CH_2 = CX_1(CF_2)_nX^2$ （ここで、 X^1 及び X^2 は互いに独立に水素原子又はフッ素原子を表し、 n は2以上10以下の整数である。）等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0089】

TFE共重合体（C2）としては、例えば、

TFE単位とE単位、及び上記一般式 $CH_2 = CX^1(CF_2)_nX^2$ （ここで、 X^1 及び X^2 は互いに独立に水素原子又はフッ素原子を表し、 n は2以上10以下の整数である。）で表されるフルオロオレフィンに由来するフルオロオレフィン単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が30モル%以上70モル%以下、E単位の含有量が20モル%以上55モル%以下、及び上記一般式 $CH_2 = CX^3(CF_2)_nX^4$ （ここで、 X^3 及び X^4 は互いに独立に水素原子又はフッ素原子を表し、 n は2以上10以下の整数である。）で表されるフルオロオレフィンに由来するフルオロオレフィン単位の含有量が0モル%以上10モル%以下である共重合体（C2-1）、

TFE単位とE単位とHFP単位、及びこれらと共重合可能な単量体に由来する単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が30モル%以上70モル%以下、E単位の含有量が20モル%以上55モル%以下、HFP単位の含有量が1モル%以上30モル%以下、及びこれらと共重合可能な単量体に由来する単位の含有量が0モル%以上10モル%以下である共重合体（C2-2）

、TFE単位とE単位、及び上記一般式 $CF_2 = CFOR^{f1}$ （ここで、 R^{f1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるPAVEに由来するPAVE単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が30モル%以上70モル%以下、E単位の含有量が20モル%以上55モル%以下、及び上記一般式 $CF_2 = CFOR^{f1}$ （ここで、 R^{f1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるPAVEに由来するPAVE単位の含有量が0モル%以上10モル%以下である共重合体（C2-3）等が挙げられる。

【0090】

少なくとも、テトラフルオロエチレン単位（TFE単位）とヘキサフルオロプロピレン単位（HFP単位）及び／又は上記一般式 $CF_2 = CFOR^{f1}$ （ここで、 R^{f1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるPAVEに由来するPAVE単位からなる共重合体（C3）（以下、TFE共重合体（C3）と称する場合がある。）としては、例えば、

TFE単位及びHFP単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、TFE単位の含有量が70モル%以上95モル%以下であり、好ましくは85モル%以上93モル%以下であり、HFP単位の含有量が5モル%以上30モル%以下であり、好ましくは7モル%以上15モル%以下である共重合体（C3-1）、

T F E 単位及び上記一般式 $C F_2 = C F O R^{f 1}$ (ここで、 $R^{f 1}$ は炭素原子数 1 以上 10 以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。) で表される P A V E に由来する 1 種又は 2 種以上の P A V E 単位からなる共重合体であり、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、T F E 単位の含有量が 70 モル% 以上 95 モル% 以下、及び上記一般式 $C F_2 = C F O R^{f 1}$ (ここで、 $R^{f 1}$ は炭素原子数 1 以上 10 以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。) で表される P A V E に由来する 1 種又は 2 種以上の P A V E 単位の含有量が 5 モル% 以上 30 モル% 以下である共重合体 (C 3-2)、T F E 単位と H F P 単位、及び上記一般式 $C F_2 = C F O R^{f 1}$ (ここで、 $R^{f 1}$ は炭素原子数 1 以上 10 以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。) で表される P A V E に由来する 1 種又は 2 種以上の P A V E 単位の合計含有量が 5 モル% 以上 30 モル% 以下である共重合体 (C 3-3) 等が挙げられる。

10

【0091】

少なくとも、クロロトリフルオロエチレン単位 (C T F E 単位) からなる共重合体とは、C T F E 単位 $[-C F C l - C F_2 -]$ を有し、エチレン単位 (E 単位) 及び/又は含フッ素単量体単位から構成されるクロロトリフルオロエチレン共重合体 (C 4) である (以下、C T F E 共重合体 (C 4) と称する場合がある。)

20

上記 C T F E 共重合体 (C 4) における含フッ素単量体としては、C T F E 以外のものであれば特に限定されないが、フッ化ビニリデン (V D F)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、上記一般式 $C F_2 = C F O R^{f 1}$ (ここで、 $R^{f 1}$ は炭素原子数 1 以上 10 以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。) で表される P A V E、上記一般式 $C H_2 = C X^1 (C F_2)_n X^2$ (ここで、 X^1 及び X^2 は互いに独立に水素原子又はフッ素原子を表し、 n は 2 以上 10 以下の整数である。) で表されるフルオロオレフィン等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0092】

C T F E 共重合体 (C 4) としては特に限定されず、例えば、C T F E / P A V E 共重合体、C T F E / V D F 共重合体、C T F E / H F P 共重合体、C T F E / E 共重合体、C T F E / P A V E / E 共重合体、C T F E / V D F / E 共重合体、C T F E / H F P / E 共重合体等が挙げられる。

30

【0093】

C T F E 共重合体 (C 4) における C T F E 単位の含有量は、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、15 モル% 以上 70 モル% 以下であることが好ましく、18 モル% 以上 65 モル% 以下であることがより好ましい。一方、E 単位及び/又は含フッ素単量体単位の含有量は、30 モル% 以上 85 モル% 以下であることが好ましく、35 モル% 以上 82 モル% 以下であることがより好ましい。

【0094】

少なくとも、クロロトリフルオロエチレン単位 (C T F E 単位) 及びテトラフルオロエチレン単位 (T F E 単位) からなる共重合体は、C T F E 単位 $[-C F C l - C F_2 -]$ 及び T F E 単位 $[-C F_2 - C F_2 -]$ 、並びに C T F E 及び T F E と共重合可能な単量体単位から構成されるクロロトリフルオロエチレン共重合体 (C 5) である (以下、C T F E / T F E 共重合体 (C 5) と称する場合がある。)

40

【0095】

上記 C T F E / T F E 共重合体 (C 5) における共重合可能な単量体としては、C T F E 及び T F E 以外のものであれば特に限定されないが、フッ化ビニリデン (V D F)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、上記一般式 $C F_2 = C F O R^{f 1}$ (ここで、 $R^{f 1}$ は炭素原子数 1 以上 10 以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル

50

基を表す。)で表されるPAVE、上記一般式 $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ (ここで、 X^1 及び X^2 は互いに独立に水素原子又はフッ素原子を表し、 n は2以上10以下の整数である。)で表されるフルオロオレフィン等の含フッ素単量体やエチレン、プロピレン、イソブテン等の炭素原子数2以上4以下のオレフィン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等のビニルエステル、メチルビニルエーテル(MVE)、エチルビニルエーテル(EVE)、ブチルビニルエーテル(BVE)等のビニルエーテル等の非フッ素含有単量体が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、上記一般式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{f-1}$ (ここで、 R^{f-1} は炭素原子数1以上10以下のエーテル性酸素原子を含んでもよいパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるPAVEであることが好ましく、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)がより好ましく、耐熱性を十分に確保する観点からPPVEがさらに好ましい。

10

【0096】

CTFE/TFE共重合体(C5)としては特に限定されず、例えば、CTFE/TFE共重合体、CTFE/TFE/HFP共重合体、CTFE/TFE/VDF共重合体、CTFE/TFE/PAVE共重合体、CTFE/TFE/E共重合体、CTFE/TFE/HFP/PAVE共重合体、CTFE/TFE/VDF/PAVE共重合体等が挙げられ、これらの中でも、CTFE/TFE/PAVE共重合体、CTFE/TFE/HFP/PAVE共重合体が好ましい。

【0097】

20

CTFE/TFE共重合体(C5)中におけるCTFE単位及びTFE単位の合計含有量は、良好な成形性、耐環境応力亀裂性、薬液透過防止性、耐熱性、及び機械特性を確保する観点から、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、90モル%以上99.9モル%以下であることが好ましく、上記CTFE及びTFEと共重合可能な単量体単位の含有量は、0.1モル%以上10モル%以下であることが好ましい。

【0098】

CTFE/TFE共重合体(C5)中におけるCTFE単位の含有量は、良好な成形性、耐環境応力亀裂性、及び薬液透過防止性を確保する観点から、上記CTFE単位とTFE単位の合計量100モル%に対して、15モル%以上80モル%以下であることが好ましく、17モル%以上70モル%以下であることがより好ましく、19モル%以上65モル%以下であることがさらに好ましい。

30

【0099】

CTFE/TFE共重合体(C5)において、上記CTFE及びTFEと共重合可能な単量体がPAVEである場合、PAVE単位の含有量は、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、0.5モル%以上7.0モル%以下であることが好ましく、1.0モル%以上5.0モル%以下であることがより好ましい。

【0100】

CTFE/TFE共重合体(C5)において、上記CTFE及びTFEと共重合可能な単量体がHFPとPAVEである場合、HFP単位とPAVE単位の合計含有量は、後記の官能基含有単量体を除く単量体全体に対して、0.5モル%以上7.0モル%以下であることが好ましく、1.0モル%以上5.0モル%以下であることがより好ましい。

40

【0101】

TFE共重合体(C3)、CTFE共重合体(C4)、CTFE/TFE共重合体(C5)は、薬液透過防止性、特に含アルコールガソリンに対するバリア性に卓越して優れる。含アルコールガソリン透過係数は、イソオクタン、トルエン、及びエタノールを45:45:10の容積比で混合したイソオクタン/トルエン/エタノール混合溶媒を投入した透過係数測定用カップに測定対象樹脂から得たシートを入れ、60℃において測定した質量変化から算出される値である。TFE共重合体(C3)、CTFE共重合体(C4)やCTFE/TFE共重合体(C5)の上記含アルコールガソリン透過係数は、1.5 g・mm/(m²・day)以下であることが好ましく、0.01 g・mm/(m²・day)

50

y) 以上 $1.0 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることがより好ましく、 $0.02 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上 $0.8 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることがさらに好ましい。

【0102】

本発明において使用される含フッ素系重合体 (C) は、重合体を構成する単量体を従来からの重合方法で (共) 重合することによって得ることができる。その中でも主としてラジカル重合による方法が用いられる。即ち、重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、例えば、有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線等によって開始される。

【0103】

含フッ素系重合体 (C) の製造方法は特に制限されず、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が用いられる。重合方法としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合等、公知の方法を採用できる。

また、重合は、一槽ないし多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置を使用して、回分式又は連続式操作として実施することができる。

【0104】

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である分解温度が 0°C 以上 100°C 以下であることが好ましく、 20°C 以上 90°C 以下であることがより好ましい。具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)等のアゾ化合物；過酸化水素、 t -ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；ジ- t -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の非フッ素系ジアシルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル； $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ (ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1以上10以下の整数である。) で表される化合物等の含フッ素ジアシルパーオキシド；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0105】

また、含フッ素系重合体 (C) の製造に際しては、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤を使用することも好ましい。連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のクロロハイドロカーボンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0106】

重合条件については特に限定されず、重合温度は、 0°C 以上 100°C 以下であることが好ましく、 20°C 以上 90°C 以下であることがより好ましい。重合体中のエチレンーエチ

10

20

30

40

50

レン連鎖生成による耐熱性の低下を避けるためには、一般に低温が好ましい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量、蒸気圧、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、0.1 MPa以上10 MPa以下であることが好ましく、0.5 MPa以上3 MPa以下であることがより好ましい。重合時間は1時間以上30時間以下であることが好ましい。

【0107】

また、含フッ素系重合体(C)の分子量は特に限定されないが、室温で固体の重合体であり、それ自体、熱可塑性樹脂、エラストマー等として使用できるものが好ましい。また、分子量は、重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。

10

【0108】

含フッ素系重合体(C)を、前記脂肪族ポリアミド組成物(A)、半芳香族ポリアミド組成物(B)等と共押出する場合、これらの著しい劣化を伴わない混練温度及び成形温度範囲で、十分な熔融流動性を確保するためには、含フッ素系重合体(C)の融点より50℃高い温度、及び5 kg荷重におけるメルトフローレートは、0.5 g/10分以上200 g/10分以下であることが好ましく、1 g/10分以上100 g/10分以下であることがより好ましい。

【0109】

また、含フッ素系重合体(C)は、含フッ素単量体及びその他の単量体の種類、組成比等を選ぶ事によって、重合体の融点、ガラス転移点を調節することができる。含フッ素系重合体(C)の融点は、目的、用途、使用方法により適宜選択されるが、前記脂肪族ポリアミド組成物(A)、半芳香族ポリアミド組成物(B)等と共押出する場合、当該樹脂の成形温度に近いことが好ましい。そのため、前記含フッ素単量体、非フッ素含有単量体、及び後記の官能基含有単量体の割合を適宜調節し、含フッ素系重合体(C)の融点を最適化することが好ましい。含フッ素系重合体(C)の融点は、前記脂肪族ポリアミド組成物(A)や半芳香族ポリアミド組成物(B)との共押出時の熱熔融安定性、連続成形性、含フッ素系重合体(C)の耐熱性、耐薬品性、及び薬液透過防止性を十分に確保する観点から、150℃以上320℃以下であることが好ましく、170℃以上310℃以下であることがより好ましく、180℃以上300℃以下であることがさらに好ましい。

20

ここで、融点とは、示差走査熱量測定装置を用いて、試料を予想される融点以上の温度に加熱し、次に、この試料を1分間あたり10℃の速度で降温し、30℃まで冷却、そのまま約1分間放置したのち1分間あたり10℃の速度で昇温することにより測定される融解曲線のピーク値の温度を融点と定義するものとする。

30

【0110】

本発明において使用される含フッ素系重合体(C)は、アミノ基に対して反応性を有する官能基を分子構造内に有しており、官能基は、含フッ素系重合体(C)の分子末端又は側鎖又は主鎖のいずれに含有されていても構わない。また、官能基は、含フッ素系重合体(C)中に単独、又は2種類以上のものが併用されていてもよい。その官能基の種類、含有量は、含フッ素系重合体(C)に積層される相手材の種類、形状、用途、要求される層間接着性、接着方法、官能基導入方法等により適宜決定される。

40

【0111】

アミノ基に対して反応性を有する官能基としては、カルボキシ基、酸無水物基もしくはカルボン酸塩、ヒドロキシ基、スルホ基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基、カーボネート基、及びハロホルミル基からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。特に、カルボキシ基、酸無水物基もしくはカルボン酸塩、エポキシ基、カーボネート基、及びハロホルミル基からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0112】

含フッ素系重合体(C)に反応性を有する官能基を導入する方法としては、(i)含フッ素系重合体(C)の重合時、官能基を有する共重合可能な単量体を共重合する方法、(ii)重合開始剤、連鎖移動剤等により、重合時に含フッ素系重合体(C)の分子末端に

50

官能基を導入する方法、(i i i) 反応性を有する官能基をグラフト化が可能な官能基とを有する化合物(グラフト化合物)を含フッ素系重合体にグラフトさせる方法等が挙げられる。これらの導入方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。積層チューブにおける層間接着性を考慮した場合、上記(i)、(i i)から製造される含フッ素系重合体(C)が好ましい。(i i i)については、特開平7-18035号公報、特開平7-25952号公報、特開平7-25954号公報、特開平7-173230号公報、特開平7-173446号公報、特開平7-173447号公報、特表平10-503236号公報による製造法を参照されたい。これらの公開公報の内容の全てが、参照のために本明細書に組み込まれる。以下、(i)含フッ素系重合体の重合時、官能基を有する共重合可能な単量体を共重合する方法、(i i)重合開始剤等により含フッ素系重合体の分子末端に官能基を導入する方法について説明する。

10

【0113】

(i)含フッ素系重合体(C)の製造時、官能基を有する共重合可能な単量体(以下、官能基含有単量体と略記する場合がある。)を共重合する方法において、カルボキシル基、酸無水物基もしくはカルボン酸塩、ヒドロキシル基、スルホ基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の官能基含有単量体を重合単量体として用いる。官能基含有単量体としては、官能基含有非フッ素単量体、官能基含有含フッ素単量体等が挙げられる。

【0114】

官能基含有非フッ素単量体としては、アクリル酸、ハロゲン化アクリル酸(但し、フッ素は除く)、メタクリル酸、ハロゲン化メタクリル酸(但し、フッ素は除く)、マレイン酸、ハロゲン化マレイン酸(但し、フッ素は除く)、フマル酸、ハロゲン化フマル酸(但し、フッ素は除く)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、エンドビシクロ-[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸やそのエステル等誘導体;無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ-[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物)等のカルボキシル基含有単量体;グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。官能基含有非フッ素単量体は使用する含フッ素単量体との共重合反応性を考慮して決定される。適当な官能基含有非フッ素単量体を選択することにより、重合が良好に進行し、官能基含有非フッ素単量体の主鎖中に均一に導入しやすく、結果として未反応モノマーが少なくなり、不純物を減らすことができるという利点がある。

20

30

【0115】

官能基含有含フッ素単量体としては、一般式 $CX^3 = CX^4 - (R^1)_n - Y$ (ここで、Yは、-OH、-CH₂OH、-COOM(Mは、水素原子又はアルカリ金属を表す。))、カルボキシル基由来基、-SO₃M(Mは、水素原子又はアルカリ金属を表す。)、スルホン酸由来基、エポキシ基、及び-CNからなる群より選択される官能基を表し、X³及びX⁴は、同一又は異なって、水素原子若しくはフッ素原子を表し(但し、X³及びX⁴が同一に水素原子の場合、n=1であり、R¹にフッ素原子を含む。)、R¹は、炭素原子数1以上40以下のアルキレン基、炭素原子数1以上40以下の含フッ素オキシアルキレン基、エーテル結合を有する炭素原子数1以上40以下の含フッ素アルキレン基、又は、エーテル結合を有する炭素原子数1以上40以下の含フッ素オキシアルキレン基を表し、nは0又は1である。)で表される不飽和化合物等が挙げられる。

40

上記一般式におけるYであるカルボキシル基由来基としては、例えば、一般式-C(=O)Q¹(式中、Q¹は、-OR²、-NH₂、F、Cl、Br又はIを表し、R²は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基又は炭素原子数6以上22以下のアリール基を表す。)で表される基等が挙げられる。

上記一般式におけるYであるスルホン酸由来基としては、例えば、一般式-SO₂Q²(式中Q²は、-OR³、-NH₂、F、Cl、Br又はIを表し、R³は、炭素原子数

50

1以上20以下のアルキル基又は炭素原子数6以上22以下のアリアル基を表す。)で表される基等が挙げられる。

前記Yは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 又は $-\text{CN}$ が好ましい。

【0116】

官能基含有含フッ素単量体としては、例えば、カルボニル基を有する官能基である場合、パーフルオロアクリル酸フルオライド、1-フルオロアクリル酸フルオライド、アクリル酸フルオライド、1-トリフルオロメタクリル酸フルオライド、パーフルオロブテン酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0117】

含フッ素系重合体(C)中の官能基含有単量体の含有量は、十分な層間接着性を確保し、使用環境条件により、層間接着性の低下を招かず、耐熱性を十分に確保し、高温での加工時、接着不良や着色や発泡、高温での使用時、分解による剥離や着色・発泡、溶出等の発生を防止する観点から、単量体全体に対して、0.05モル%以上20モル%以下であることが好ましく、0.05モル%以上10モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以上5モル%以下であることがさらに好ましい。官能基含有単量体の含有量が前記範囲にあると製造時の重合速度が低下せず、かつ含フッ素系重合体(C)は積層される相手材との接着性に優れたものとなる。官能基含有単量体の添加法は特に限定されず、重合開始時に一括添加してもよいし、重合中に連続添加しても良い。添加方法は、重合開始剤の分解反応性と重合温度により適宜選択されるが、重合中に、官能基含有単量体が重合で消費されるに従って、消費された量を連続的又は断続的に重合槽内に供給し、当該官能基含有単量体の濃度をこの範囲に維持することが好ましい。

また、上記含有量を満たす限りにおいて、官能基が導入された含フッ素系重合体と、官能基が導入されていない含フッ素系重合体の混合物であって構わない。

【0118】

(ii) 重合開始剤等により含フッ素系重合体の分子末端に官能基を導入する方法において、官能基は、含フッ素系重合体の分子鎖の片末端又は両末端に導入される。末端に導入される官能基としては、カーボネート基、ハロホルミル基が好ましい。

【0119】

含フッ素系重合体(C)の末端基として導入されるカーボネート基は、一般に $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ の結合を有する基であり、具体的には、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^4$ 基 [R^4 は水素原子、有機基(例えば、炭素原子数1以上20以下アルキル基、エーテル結合を有する炭素原子数2以上20以下アルキル基等)、又はI、II、VII族元素である。]の構造のもので、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等が挙げられる。ハロホルミル基は、具体的には $-\text{COZ}$ [Zはハロゲン元素である。]の構造のもので、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0120】

また、重合体の分子末端にカーボネート基を導入するためには、重合開始剤や連鎖移動剤を使用した種々の方法を採用できるが、パーオキシド、特にパーオキシカーボネートやパーオキシエステルを重合開始剤として用いる方法が、経済性や耐熱性、耐薬品性等の性能の観点から好ましく採用できる。この方法によれば、パーオキシドに由来するカルボニル基、例えば、パーオキシカーボネートに由来するカーボネート基、パーオキシエステルに由来するエステル基、又は、これらの官能基を変換してなるハロホルミル基等を重合体末端に導入することができる。これらの重合開始剤のうち、パーオキシカーボネートを用いることが、重合温度を低くすることができ、開始反応に副反応を伴わないことからより好ましい。

【0121】

重合体の分子末端にハロホルミル基を導入するためには、種々の方法を採用できるが、例えば、前述のカーボネート基を末端に有する含フッ素系重合体のカーボネート基を加熱

させ熱分解（脱炭酸）させることにより得ることができる。

【0122】

パーオキシカーボネートとしては、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0123】

パーオキシカーボネートの使用量は、目的とする重合体の種類（組成等）、分子量、重合条件、使用する開始剤の種類によって異なるが、重合速度を適正に制御し、十分な重合速度を確保する観点から、重合によって得られる全重合体100質量部に対して、0.05質量部以上20質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上10質量部以下であることがより好ましい。重合体の分子末端のカーボネート基含有量は、重合条件を調整することによって制御できる。重合開始剤の添加法は特に限定されず、重合開始時に一括添加してもよいし、重合中に連続添加しても良い。添加方法は、重合開始剤の分解反応性と重合温度により適宜選択される。

【0124】

含フッ素系重合体（C）中の主鎖炭素原子数 10^6 個に対する末端官能基数は、十分な層間接着性を確保し、使用環境条件により、層間接着性の低下を招かず、耐熱性を十分に確保し、高温での加工時、接着不良や着色や発泡、高温での使用時、分解による剥離や着色・発泡、溶出等の発生を防止する観点から、150個以上3,000個以下であることが好ましく、200個以上2,000個以下であることがより好ましく、300個以上1,000個以下であることがさらに好ましい。また、上記官能基数を満たす限りにおいて、官能基が導入された含フッ素系重合体と、官能基が導入されていない含フッ素系重合体の混合物であって構わない。

【0125】

以上のように、本発明において使用される含フッ素系重合体（C）は、アミノ基に対して反応性を有する官能基が導入された含フッ素系重合体である。上述の通り、官能基が導入された含フッ素系重合体（C）は、それ自体、含フッ素系重合体特有の耐熱性、耐水性、低摩擦性、耐薬品性、耐候性、防汚性、薬液透過防止性等の優れた特性を維持することが可能であり、生産性やコストの面で有利である。

さらに、アミノ基に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に含有されることにより、積層チューブにおいて、層間接着性が不十分又は不可能であった種々の材料に対し、表面処理等特別な処理や接着性樹脂の被覆等を行わず、直接、他の基材との優れた層間接着性を付与することができる。

【0126】

本発明において使用される含フッ素系重合体（C）は、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボン等の種々の充填剤を添加できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外にまた他のフッ素系樹脂や熱可塑性樹脂等の樹脂、合成ゴム等を添加することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、成形性改善等が可能となる。

【0127】

含フッ素系重合体（C）以外の他の熱可塑性樹脂としては、本発明において規定された脂肪族ポリアミド（A1）、半芳香族ポリアミド（B1）以外の、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリメタキシリレンスベラミド（ポリアミドMXD8）、ポリメタキシリレンアゼラミド（ポリアミドMXD9）、ポリメタキシリレンセバカミド（ポリアミドMXD10）、ポリメタキシリレンデカミド（ポリアミドMXD12）、ポリメタキシリレンテレフタラミド（ポリアミドMXDT）、ポリメタキシリレンイソフタラミド（ポリアミドMXDI）、ポリメタキシリレンヘキサヒドロテレフタラミド

(ポリアミドMXDT(H))、ポリメタキシリレンナフタラミド(ポリアミドMXDN)、ポリパラキシリレンアジパミド(ポリアミドPXD6)、ポリパラキシリレンスベラミド(ポリアミドPXD8)、ポリパラキシリレンアゼラミド(ポリアミドPXD9)、ポリパラキシリレンセバカミド(ポリアミドPXD10)、ポリパラキシリレンドデカミド(ポリアミドPXD12)、ポリパラキシリレンテレフタラミド(ポリアミドPXD T)、ポリパラキシリレンイソフタラミド(ポリアミドPXD I)、ポリパラキシリレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミドPXD T(H))、ポリパラキシリレンナフタラミド(ポリアミドPXD N)、ポリパラフェニレンテレフタラミド(PPTA)、ポリパラフェニレンイソフタラミド(PPIA)、ポリメタフェニレンテレフタラミド(PMTA)、ポリメタフェニレンイソフタラミド(PMIA)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンアジパミド)(ポリアミド2, 6-BAN6)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンスベラミド)(ポリアミド2, 6-BAN8)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンアゼラミド)(ポリアミド2, 6-BAN9)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンセバカミド)(ポリアミド2, 6-BAN10)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンドデカミド)(ポリアミド2, 6-BAN12)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンテレフタラミド)(ポリアミド2, 6-BANT)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンイソフタラミド)(ポリアミド2, 6-BANI)、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミド2, 6-BANT(H))、ポリ(2, 6-ナフタレンジメチレンナフタラミド)(ポリアミド2, 6-BANN)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンアジパミド)(ポリアミド1, 3-BAC6)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンスベラミド)(ポリアミド1, 3-BAC8)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンアゼラミド)(ポリアミド1, 3-BAC9)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンセバカミド)(ポリアミド1, 3-BAC10)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンドデカミド)(ポリアミド1, 3-BAC12)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンテレフタラミド)(ポリアミド1, 3-BACT)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンイソフタラミド)(ポリアミド1, 3-BACI)、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミド1, 3-BACT(H))、ポリ(1, 3-シクロヘキサンジメチレンナフタラミド)(ポリアミド1, 3-BACN)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンアジパミド)(ポリアミド1, 4-BAC6)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンスベラミド)(ポリアミド1, 4-BAC8)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンアゼラミド)(ポリアミド1, 4-BAC9)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンセバカミド)(ポリアミド1, 4-BAC10)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンドデカミド)(ポリアミド1, 4-BAC12)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタラミド)(ポリアミド1, 4-BACT)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンイソフタラミド)(ポリアミド1, 4-BACI)、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミド1, 4-BACT(H))、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンナフタラミド)(ポリアミド1, 4-BACN)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンアジパミド)(ポリアミドPACM6)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンスベラミド)(ポリアミドPACM8)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンアゼラミド)(ポリアミドPACM9)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンセバカミド)(ポリアミドPACM10)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンドデカミド)(ポリアミドPACM12)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンテトラデカミド)(ポリアミドPACM14)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンヘキサデカミド)(ポリアミドPACM16)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンオクタデカミド)(ポリアミドPACM18)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンテレフタラミド)(ポリアミドPACMT)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンイソフタラミド)(ポリアミドPACMI)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミドPACMT

10

20

30

40

50

(H))、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシレンナフタラミド) (ポリアミドPACMN)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)アジパミド) (ポリアミドMACM6)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)スベラミド) (ポリアミドMACM8)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)アゼラミド) (ポリアミドMACM9)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)セバカミド) (ポリアミドMACM10)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)ドデカミド) (ポリアミドMACM12)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)テトラデカミド) (ポリアミドMACM14)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)ヘキサデカミド) (ポリアミドMACM16)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)オクタデカミド) (ポリアミドMACM18)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)テレフタラミド) (ポリアミドMACMT)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)イソフタラミド) (ポリアミドMACMI)、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)ヘキサヒドロテレフタラミド) (ポリアミドMACMT(H))、ポリ(4, 4'-メチレンビス(2-メチルーシクロヘキシレン)ナフタラミド) (ポリアミドMACMN)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンアジパミド) (ポリアミドPACP6)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンスベラミド) (ポリアミドPACP8)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンアゼラミド) (ポリアミドPACP9)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンセバカミド) (ポリアミドPACP10)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンドデカミド) (ポリアミドPACP12)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンテトラデカミド) (ポリアミドPACP14)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンヘキサデカミド) (ポリアミドPACP16)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンオクタデカミド) (ポリアミドPACP18)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンテレフタラミド) (ポリアミドPACPT)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンイソフタラミド) (ポリアミドPACPI)、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンヘキサヒドロテレフタラミド) (ポリアミドPACPT(H))、ポリ(4, 4'-プロピレンビスシクロヘキシレンナフタラミド) (ポリアミドPACPN)、ポリイソホロンアジパミド (ポリアミドIPD6)、ポリイソホロンスベラミド (ポリアミドIPD8)、ポリイソホロンアゼラミド (ポリアミドIPD9)、ポリイソホロンセバカミド (ポリアミドIPD10)、ポリイソホロンドデカミド (ポリアミドIPD12)、ポリイソホロンテレフタラミド (ポリアミドIPDT)、ポリイソホロンイソフタラミド (ポリアミドIPDI)、ポリイソホロンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミドIPDT(H))、ポリイソホロンナフタラミド (ポリアミドIPDN)、ポリテトラメチレンテレフタラミド (ポリアミド4T)、ポリテトラメチレンイソフタラミド (ポリアミド4I)、ポリテトラメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド4T(H))、ポリテトラメチレンナフタラミド (ポリアミド4N)、ポリペンタメチレンテレフタラミド (ポリアミド5T)、ポリペンタメチレンイソフタラミド (ポリアミド5I)、ポリペンタメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド5T(H))、ポリペンタメチレンナフタラミド (ポリアミド5N)、ポリヘキサメチレンテレフタラミド (ポリアミド6T)、ポリヘキサメチレンイソフタラミド (ポリアミド6I)、ポリヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド6T(H))、ポリヘキサメチレンナフタラミド (ポリアミド6N)、ポリ(2-メチルペンタメチレンテレフタラミド) (ポリアミドM5T)、ポリ(2-メチルペンタメチレンイソフタラミド) (ポリアミドM5I)、ポリ(2-メチルペンタメチレンヘキサヒドロテレフタラミド) (ポリアミドM5T(H))、ポリ(2-メチルペンタメチレンナフタラミド) (ポリアミドM5N)、ポリノナメチレンイソフタラミド (ポリアミド9I)、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド (ポリアミド9T(H))、ポリ(2-メチルオクタメチレンイソフタラミド) (ポリアミドM8I)、

10

20

30

40

50

ポリ(2-メチルオクタメチレンヘキサヒドロテレフタラミド)(ポリアミドM8T(H))、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド(ポリアミドTMHT)、ポリトリメチルヘキサメチレンイソフタラミド(ポリアミドTMHI)、ポリトリメチルヘキサメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミドTMHT(H))、ポリトリメチルヘキサメチレンナフタラミド(ポリアミドTMHN)、ポリデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド10T)、ポリデカメチレンイソフタラミド(ポリアミド10I)、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド10T(H))、ポリデカメチレンナフタラミド(ポリアミド10N)、ポリウンデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド11T)、ポリウンデカメチレンイソフタラミド(ポリアミド11I)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド11T(H))、ポリウンデカメチレンナフタラミド(ポリアミド11N)、ポリドデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド12T)、ポリドデカメチレンイソフタラミド(ポリアミド12I)、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド12T(H))、ポリドデカメチレンナフタラミド(ポリアミド12N)やこれらポリアミドの原料及び/又は前記脂肪族ポリアミド(A1)の原料を数種用いた共重合体等が挙げられる。

【0128】

本発明において規定された以外の含フッ素系重合体(ここで、本発明において規定された以外とは、アミノ基に対して反応性を有する官能基を含有しない含フッ素系重合体を指す。)として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、
20 テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(EFEP)、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体(THV)、
30 フッ化ビニリデン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、クロロトリフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/テトラフルオロエチレン共重合体(CPT)、クロロトリフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等の含フッ素系重合体が挙げられる。前記アミノ基に対して反応性を有する官能基を含有する含フッ素系重合体(C)を含む(c)層に対して、官能基を含有しない含フッ素系重合体を含む層が内側に配置されることにより、低温耐衝撃性、薬液透過防止性、及び耐環境応力亀裂性を両立することが可能であり、また、経済的にも有利である。

10

20

30

40

50

【0129】

さらに、高密度ポリエチレン (HDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)、ポリプロピレン (PP)、ポリブテン (PB)、ポリメチルペンテン (TPX)、エチレン/プロピレン共重合体 (EPR)、エチレン/ブテン共重合体 (EBR)、エチレン/酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン/酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH)、エチレン/アクリル酸共重合体 (EAA)、エチレン/メタクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン/アクリル酸メチル共重合体 (EMA)、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、エチレン/アクリル酸エチル共重合体 (EEA) 等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン (PS)、シンジオタクチックポリスチレン (SPS)、メタクリル酸メチル/スチレン共重合体 (MS)、メタクリル酸メチル/スチレン/ブタジエン共重合体 (MBS)、スチレン/ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン/イソプレン共重合体 (SIR)、スチレン/イソプレン/ブタジエン共重合体 (SIBR)、スチレン/ブタジエン/スチレン共重合体 (SBS)、スチレン/イソプレン/スチレン共重合体 (SIS)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン共重合体 (SEBS)、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレン共重合体 (SEPS) 等のポリスチレン系樹脂；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンドビスクロ- [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等のカルボキシル基、及びその金属塩 (Na、Zn、K、Ca、Mg)；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスクロ- [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の酸無水物基；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等のエポキシ基等の官能基が含有された上記ポリオレフィン系樹脂やポリスチレン系樹脂；ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI)、ポリ (エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート) 共重合体 (PET/PEI)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート (PCT)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリアリレート (PAR)、液晶ポリエステル (LCP)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリグリコール酸 (PGA) 等のポリエステル系樹脂；ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンエーテル (PPO) 等のポリエーテル系樹脂；ポリサルホン (PSU)、ポリエーテルスルホン (PESU)、ポリフェニルサルホン (PPSU) 等のポリサルホン系樹脂；ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリチオエーテルサルホン (PTES) 等のポリチオエーテル系樹脂；ポリケトン (PK)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリエーテルエーテルエーテルケトン (PEEEK)、ポリエーテルエーテルケトンケトン (PEEKK)、ポリエーテルケトンケトンケトン (PEKKK)、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン (PEKEKK) 等のポリケトン系樹脂；ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS)、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体 (NBR) 等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸エチル (PEMA) 等のポリメタクリレート系樹脂；ポリ酢酸ビニル (PVAc) 等のポリビニルエステル系樹脂；ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/アクリル酸メチル共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂；酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート (PC) 等のポリカーボネート系樹脂；熱可塑性ポリイミド (TPI)、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエステルアミドイミド等のポリイミド系樹脂；熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリアミドエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー等が挙

10

20

30

40

50

げられる。

【0130】

また、熱可塑性樹脂以外の任意の基材、例えば、紙、金属系材料、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿、木材等を積層することも可能である。金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルト等の金属や金属化合物、及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼等の合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅等の銅合金、ニッケル合金等の合金類等が挙げられる。

【0131】

また、本発明の積層チューブにおいて、導電性フィラーを含有させた熱可塑性樹脂組成物を含む導電層が、積層チューブの最内層に配置されると、積層チューブが薬液搬送チューブ等として使用された場合、配管内を循環する薬液の内部摩擦あるいは管壁との摩擦によって発生したスパークが薬液に引火することを防止することが可能となる。その際、導電性を有しない熱可塑性樹脂を含む層が、前記導電層に対して外側に配置されることにより、低温耐衝撃性と導電性を両立することが可能であり、また、経済的にも有利である。

【0132】

導電性とは、例えば、ガソリンのような引火性の流体が樹脂のような絶縁体に連続的に接触した場合、静電気が蓄積して引火する可能性があるが、この静電気が蓄積しない程度の電気特性を有することを言う。これにより、燃料等の流体の搬送時に発生する静電気による爆発防止が可能となる。

導電性フィラーは、樹脂に導電性能を付与するために添加されるすべての充填材が含まれ、粒状、フレーク状、及び繊維状フィラー等が挙げられる。

【0133】

粒状フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。フレーク状フィラーとしては、アルミフレーク、ニッケルフレーク、ニッケルコートマイカ等が挙げられる。また、繊維状フィラーとしては、炭素繊維、炭素被覆セラミック繊維、カーボンウィスカー、カーボンナノチューブ、アルミ繊維、銅繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維等の金属繊維等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、カーボンナノチューブ、カーボンブラックが好ましい。

【0134】

カーボンナノチューブは、中空炭素フィブリルと称されるものであり、該フィブリルは、規則的に配列した炭素原子の本質的に連続的な多数層からなる外側領域と、内部中空領域とを有し、各層と中空領域とが該フィブリルの円柱軸の周囲に実質的に同心に配置されている本質的に円柱状のフィブリルである。さらに、上記外側領域の規則的に配列した炭素原子が黒鉛状であり、上記中空領域の直径が2 nm以上20 nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの外径は、樹脂中への十分な分散性や、得られる樹脂成形体の良好な導電性を付与する観点から、3.5 nm以上70 nmであることが好ましく、4 nm以上60 nm以下であることがより好ましい。カーボンナノチューブのアスペクト比（長さ／外径の比をいう）は、5以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましい。該アスペクト比を満たすことにより、導電性ネットワークを形成しやすく、少量添加で優れた導電性を発現することができる。

【0135】

カーボンブラックは、導電性付与に一般的に使用されているカーボンブラックがすべて含まれ、好ましいカーボンブラックとしては、アセチレンガスを不完全燃焼して得られるアセチレンブラックや、原油を原料にファーネス式不完全燃焼によって製造されるケッチェンブラック等のファーネスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックがより好ましい。

【0136】

また、カーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分等の特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。該カーボンブラックの特性に制限は無いが、良好な鎖状構造を有し、凝集密度の大きいものが好ましい。カーボンブラックの多量配合は耐衝撃性の観点から好ましくなく、より少量で優れた電気伝導度を得る観点から、平均粒径は500nm以下であることが好ましく、5nm以上100nm以下であることがより好ましく、10nm以上70nm以下であることがさらに好ましく、また、表面積（BET法）は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、さらに、DBP（ジブチルフタレート）吸油量は $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ ml}/100\text{ g}$ であることがより好ましく、 $150\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、灰分は0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましい。ここでいうDBP吸油量は、ASTM D-2414に定められた方法で測定した値である。また、カーボンブラックの揮発分含量は1.0質量%未満であることが好ましい。

10

これら、導電性フィラーはチタネート系、アルミ系、シラン系等の表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また、溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0137】

導電性フィラーの含有量は、用いる導電性フィラーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性、流動性、機械的強度等のバランスの観点から、熱可塑性樹脂100質量部に対して、一般に1質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

20

また、かかる導電性フィラーは、十分な帯電防止性能を得る観点から、溶融押出物の表面固有抵抗値が $10^8\ \Omega/\text{square}$ 以下であることが好ましく、 $10^6\ \Omega/\text{square}$ 以下であることがより好ましい。但し、上記導電性フィラーの添加は強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため、目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラーの含有量はできるだけ少ない方が望ましい。

【0138】

積層チューブ製造法としては、層の数もしくは材料の数に対応する押出機を用いて、溶融押出し、ダイ内あるいは外において同時に積層する方法（共押出法）、あるいは、一旦、単層チューブあるいは、上記の方法により製造された積層チューブを予め製造しておき、外側に順次、必要に応じては接着剤を使用し、樹脂を一体化せしめ積層する方法（コーティング法）が挙げられる。本発明の積層チューブにおいては、各種材料を溶融状態で共押出し、両者を熱融着（溶融接着）して一段階で積層構造のチューブを製造する共押出法により製造されることが好ましい。

30

【0139】

また、得られる積層チューブが複雑な形状である場合や、成形後に加熱曲げ加工を施して成形品とする場合は、成形品の残留歪みを除去するために、上記の積層チューブを形成した後、前記チューブを構成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で、0.01時間以上10時間以下熱処理して目的の成形品を得る事も可能である。

40

【0140】

積層チューブにおいては、波形領域を有するものであってもよい。波形領域とは、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、又はコルゲート形状等に形成した領域である。波形領域は、積層チューブ全長にわたり有するものだけではなく、途中の適宜の領域に部分的に有するものであってもよい。波形領域は、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。かかる波形領域を有することにより、衝撃吸収性を有し、取り付け性が容易となる。さらに、例えば、コネクタ等の必要な部品を付加したり、曲げ加工によりL字、U字の形状等にすることが可能である。

【0141】

50

このように成形した積層チューブの外周の全部又は一部には、石ハネ、他部品との摩耗、及び耐炎性を考慮して、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、イソpreneゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、クロロpreneゴム（CR）、カルボキシル化ブタジエンゴム（XBR）、カルボキシル化クロロpreneゴム（XCR）、エピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム（HNBR）、カルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴム（XNBR）、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、アクリロニトリルイソpreneゴム（NIR）、塩素化ポリエチレンゴム（CM）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、エチレン酢酸ビニルゴム（EVM）、NBRとEPDMの混合物ゴム、アクリルゴム（ACM）、エチレンアクリルゴム（AEM）、アクリレートブタジエンゴム（ABR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシル化スチレンブタジエンゴム（XSBR）、スチレンイソpreneゴム（SIR）、スチレンイソpreneブタジエンゴム（SIBR）、ウレタンゴム、シリコーンゴム（MQ，VMQ）、フッ素ゴム（FKM，FFKM）、フルオロシリコーンゴム（FVMQ）、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、ウレタン系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成するソリッド又はスポンジ状の保護部材（プロテクタ）を配設することができる。保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維等を添加してその強度を改善してもよい。保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材又は積層チューブを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状部材の場合は、予め作製した筒状部材に積層チューブを後で挿入したり、あるいは積層チューブの上に筒状部材を被覆押出しして両者を密着して作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに積層チューブを挿入又は嵌着し、両者を密着することにより、積層チューブと保護部材の一体化された構造体を形成する。また、金属等で補強することも可能である。

【0142】

積層チューブの外径は、薬液（例えば含アルコールガソリン等の燃料）等の流量を考慮し、肉厚は薬液の透過量が増大せず、また、通常のチューブの破壊圧力を維持できる厚みで、かつ、チューブの組み付け作業容易性及び使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持することができる厚みに設計されるが、限定されるものではない。外径は4mm以上300mm以下、内径は3mm以上250mm以下、肉厚は0.5mm以上25mm以下であることが好ましい。

【0143】

本発明の積層チューブは、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類等の機械部品を始め、工業材料、産業資材、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品等各種用途に使用することが可能である。

【0144】

また、本発明の積層チューブは、薬液透過防止性に優れるため、薬液搬送チューブとして好適である。薬液としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール、フェノール系溶媒；ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルtertブチルエーテル、エチルtertブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、二塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼン等のハロゲン系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；ガソリン、灯油、ディーゼルガソリン、含アルコールガソリン、エチルtertブチルエーテルブレンド含酸素ガソリン、含アミンガソリン、サワーガソリン、ひ

まし油ベースブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、含硫化水素オイル、ウインドウオッシャー液、エンジン冷却液、尿素溶液、医薬剤、インク、塗料等が挙げられる。本発明の積層チューブは、上記薬液を搬送するチューブとして好適であり、具体的には、フィードチューブ、リターンチューブ、エバポチューブ、フューエルフィラーチューブ、ORVRチューブ、リザーブチューブ、ベントチューブ等の燃料チューブ；オイルチューブ、石油掘削チューブ、ブレーキチューブ、ウインドウオッシャー液用チューブ、エンジン冷却液（LLC）チューブ、リザーバータンクチューブ、尿素溶液搬送チューブ、冷却水、冷媒等用クーラーチューブ、エアコン冷媒用チューブ、ヒーターチューブ、ロードヒーティングチューブ、床暖房チューブ、インフラ供給用チューブ、消火器及び消火設備用チューブ、医療用冷却機材用チューブ、インク、塗料散布チューブ、その他薬液チューブが挙げられる。特に、燃料チューブとして好適である。

10

【実施例】

【0145】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における分析及び物性の測定方法、及び実施例及び比較例に用いた材料を示す。

【0146】

20

ポリアミド系樹脂の特性は、以下の方法で測定した。

〔相対粘度〕

JIS K-6920に準じて、96%の硫酸中、ポリアミド濃度1%、温度25℃の条件下で測定した。

【0147】

〔脂肪族ポリアミド（A1）、（A11）、（A12）の末端アミノ基濃度〕

活栓付三角フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、あらかじめ調整しておいた溶媒フェノール／メタノール（体積比9／1）の40mLを加えた後、マグネットスターラで攪拌溶解し、指示薬にチモールブルーを用いて0.05Nの塩酸で滴定を行い、末端アミノ基濃度を求めた。

30

【0148】

〔脂肪族ポリアミド（A1）、（A11）、（A12）の末端カルボキシル基濃度〕

三つ口ナシ型フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、ベンジルアルコール40mLを加えた後、窒素気流下、180℃に設定したオイルバスに浸漬する。上部に取り付けた攪拌モータにより攪拌溶解し、指示薬にフェノールフタレインを用いて0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定を行い、末端カルボキシル基濃度を求めた。

【0149】

〔カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体（A2）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度〕

三つ口ナシ型フラスコに所定量のエラストマー重合体試料を入れ、トルエン170mLに溶解し、さらにエタノールを30mL加えて調製した試料溶液を用いて、フェノールフタレインを指示薬とし、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定を行い、カルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を求めた。

40

【0150】

また、含フッ素系重合体の特性は、以下の方法で測定した。

〔含フッ素系重合体の組成〕

溶融NMR分析、フッ素含有量分析、赤外吸収スペクトルにより測定した。

【0151】

また、積層チューブの各物性は、以下の方法で測定した。

〔低温耐衝撃性〕

50

S A E J - 2 2 6 0 7 . 5 に記載の方法で、 -40°C にて衝撃試験を実施した。

【0152】

[薬液 (含アルコールガソリン) 透過防止性]

200mmにカットしたチューブの片端を密栓し、内部にF u e l C (イソオクタン／トルエン=50／50体積比)とエタノールを90／10体積比に混合した含アルコールガソリンを入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の質量を測定し、次いで試験チューブを 60°C のオープンに入れ、一日毎に質量変化を測定した。一日当たりの質量変化を、チューブ内層表面積で除して含アルコールガソリン透過量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を算出した。

【0153】

[層間接着性]

200mmにカットしたチューブをさらに縦方向に半分にカットし、テストピースを作成した。万能材料試験機 (オリエンテック社製、テンシロンUTM I I I - 200) を用い、50mm/minの引張速度にて 90° 剥離試験を実施した。S - Sカーブの極大点から剥離強度を読み取り、層間接着性を評価した。

【0154】

[層間接着性の耐久性]

200mmにカットしたチューブを 150°C のオープンに入れ、30分処理した。取り出したチューブの層間接着性を前記の方法に従い評価した。熱処理後の剥離強度が20N/cm以上の場合、層間接着性の耐久性に優れていると判断した。

【0155】

[実施例及び比較例で用いた材料]

脂肪族ポリアミド (A1)、(A11)、(A12)

ポリアミド12 (A1-1) 又は (A11-1) の製造

内容積70リットルの攪拌機付き耐圧力反応容器に、ドデカンラクタム20.0kg、水0.5kgと5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン49.3gを仕込み、重合槽内を窒素置換した後、 180°C まで加熱し、この温度で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。次いで重合槽内温度を 270°C まで昇温させ、槽内圧力を3.5MPaに調圧しながら、2時間攪拌下に重合した。その後、約2時間かけて常圧に放圧し、次いで、53kPaまで減圧し、減圧下において5時間重合を行なった。次いで、窒素をオートクレーブ内に導入し、常圧に復圧後、反応容器の下部ノズルからストランドとして抜き出し、カッティングしてペレットを得た。このペレットを減圧乾燥し、相対粘度2.17、末端アミノ基濃度 $38\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $21\mu\text{eq/g}$ のポリアミド12を得た (以下、このポリアミド12を (A1-1) 又は (A11-1) という。)。ポリアミド12 (A1-1) 又は (A11-1) の末端アミノ基濃度 [A1] ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度 [B1] ($\mu\text{eq/g}$) は、 $[A1] > [B1] + 10$ を満たす。

【0156】

ポリアミド12 (A1-2) 又は (A12-1) の製造

ポリアミド12 (A1-1) の製造において、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン49.3gをポリエチレンイミン (日本触媒 (株) 製、エポミンSP-12) 92.0gに変え、後重合の時間を5時間から4時間に変更した以外は、ポリアミド12 (A1-1) の製造と同様の方法にて、相対粘度2.15、末端アミノ基濃度 $93\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $18\mu\text{eq/g}$ のポリアミド12を得た (以下、このポリアミド12を (A1-2) 又は (A12-1) という。)。ポリアミド12 (A1-2) 又は (A12-1) の末端アミノ基濃度 [A1] ([A12]) ($\mu\text{eq/g}$)、末端カルボキシル基濃度 [B1] ([B12]) ($\mu\text{eq/g}$) は、 $[A1] > [B1] + 10$ 、 $[A12] > [B12] + 40$ を満たす。

【0157】

ポリアミド610 (A1-3) 又は (A12-2) の製造

内容積70リットルの攪拌機付き耐圧力反応容器に、1, 6-ヘキサンジアミンとセバシン酸の等モル塩の50質量%水溶液17.6kg、1, 6-ヘキサンジアミン63.8gを仕込み、重合槽内を窒素置換した後、220℃まで加熱し、この温度で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。次いで、重合槽内温度を270℃まで昇温させ、槽内圧力を1.7MPaに調圧しながら、2時間攪拌下に重合した。その後、約2時間かけて常圧に放圧し、次いで、53kPaまで減圧し、減圧下において4時間重合を行なった。次いで、窒素をオートクレーブ内に導入し、常圧に復圧後、反応容器の下部ノズルからストランドとして抜き出し、カッティングしてペレットを得た。このペレットを減圧乾燥し、相対粘度2.48、末端アミノ基濃度73μeq/g、末端カルボキシル基濃度14μeq/gのポリアミド610を得た（以下、このポリアミド610を(A1-3)又は(A12-2)という。）。ポリアミド610(A1-3)又は(A12-2)の末端アミノ基濃度[A1]([A12])(μeq/g)、末端カルボキシル基濃度[B1]([B12])(μeq/g)は、 $[A1] > [B1] + 10$ 、 $[A12] > [B12] + 40$ を満たす。

10

【0158】

ポリアミド612(A1-4)又は(A12-3)の製造

ポリアミド610(A1-3)の製造において、1, 6-ヘキサンジアミンとセバシン酸の等モル塩の50質量%水溶液17.6kgを1, 6-ヘキサンジアミンとドデカン二酸の等モル塩の50質量%水溶液20.0kg、1, 6-ヘキサンジアミンの添加量を63.8gから70.0gに変更した以外は、ポリアミド610(A1-3)の製造と同様の方法にて、相対粘度2.52、末端アミノ基濃度67μeq/g、末端カルボキシル基濃度15μeq/gのポリアミド612を得た（以下、このポリアミド612を(A1-4)又は(A12-3)という。）。ポリアミド612(A1-4)又は(A12-3)の末端アミノ基濃度[A1]([A12])(μeq/g)、末端カルボキシル基濃度[B1]([B12])(μeq/g)は、 $[A1] > [B1] + 10$ 、 $[A12] > [B12] + 40$ を満たす。

20

【0159】

ポリアミド12(A11-2)の製造

ポリアミド12(A1-1)の製造において、後重合の時間を5時間から7時間に変更した以外は、ポリアミド12(A1-1)の製造と同様の方法にて、相対粘度2.37、末端アミノ基濃度29μeq/g、末端カルボキシル基濃度11μeq/gのポリアミド12を得た（以下、このポリアミド12を(A11-2)という。）。ポリアミド12(A11-2)の末端アミノ基濃度[A1](μeq/g)、末端カルボキシル基濃度[B1](μeq/g)は、 $[A1] > [B1] + 10$ を満たす。

30

【0160】

ポリアミド12(A12-4)の製造

ポリアミド12(A1-1)の製造において、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサノール49.3gを90.8gに変え、後重合の時間を5時間から4時間に変更した以外は、ポリアミド12(A1-1)の製造と同様の方法にて、相対粘度1.85、末端アミノ基濃度75μeq/g、末端カルボキシル基濃度29μeq/gのポリアミド12を得た（以下、このポリアミド12を(A12-4)という。）。ポリアミド12(A12-4)の末端アミノ基濃度[A12](μeq/g)、末端カルボキシル基濃度[B12](μeq/g)は、 $[A12] > [B12] + 40$ を満たす。

40

【0161】

ポリアミド6(A12-5)の製造

内容積70リットルの攪拌機付き耐圧力反応容器にカプロラクタム20.0kg、水1kg、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサノール60.0gを入れ、100℃に加熱し、この温度で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。引き続き、さらに温度を260℃まで昇温させ、2.5MPaの圧力下で1時間攪拌した。その後、放圧して水分を反応容器から揮散させながら常圧下、260℃で2時間重合反応を行

50

い、さらに260℃、53kPaの減圧下で4時間重合反応させた。反応終了後、反応容器の下部ノズルからストランド状に取り出した反応物を水槽に導入して冷却し、カッティングして、ペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応モノマーを抽出して除去した後、減圧乾燥し、相対粘度2.50、末端アミノ基濃度90μeq/g、末端カルボキシル基濃度42μeq/gのポリアミド6を得た（以下、このポリアミド6を（A12-5）という。）。ポリアミド6（A12-5）の末端アミノ基濃度[A12]（μeq/g）、末端カルボキシル基濃度[B12]（μeq/g）は、[A12]>[B12]+40を満たす。

【0162】

ポリアミド6（A12-6）の製造

10

ポリアミド6（A12-5）の製造において、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン60.0gをポリエチレンイミン（日本触媒（株）製、エポミンSP-12）70.2gに変更した以外は、ポリアミド6（A12-5）の製造と同様の方法にて、相対粘度2.70、末端アミノ基濃度112μeq/g、末端カルボキシル基濃度25μeq/gのポリアミド6を得た（以下、このポリアミド6を（A12-6）という。）。ポリアミド6（A12-6）の末端アミノ基濃度[A12]（μeq/g）、末端カルボキシル基濃度[B12]（μeq/g）は、[A12]>[B12]+40を満たす。

【0163】

ポリアミド12（A1-5）又は（A11-3）の製造

20

ポリアミド12（A1-1）の製造において、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン49.3gをステアリン酸66.0gに変え、後重合の時間を5時間から4時間に変更した以外は、ポリアミド12（A1-1）の製造と同様の方法にて、相対粘度2.25、末端アミノ基濃度20μeq/g、末端カルボキシル基濃度32μeq/gのポリアミド12を得た（以下、このポリアミド12を（A1-5）又は（A11-3）という。）。ポリアミド12（A1-5）の末端アミノ基濃度[A1]（μeq/g）、末端カルボキシル基濃度[B1]（μeq/g）は、[A1]>[B1]+10を満たさない。

【0164】

カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有する不飽和化合物を含有するエラストマー重合体（A2）無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）（三井化学（株）製、タフマーMH5020、酸無水物基濃度：100μeq/g）

30

無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-2）（三井化学（株）製、タフマーMH5010、酸無水物基濃度：50μeq/g）

無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-3）（三井化学（株）製、タフマーMH7007、酸無水物基濃度：25μeq/g）

【0165】

脂肪族ポリアミド組成物（A）

ポリアミド12組成物（A-1）の製造

40

ポリアミド12（A1-1）に、衝撃改良材として無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASFジャパン社製、IRGANOX245）、及びリン系加工安定剤としてトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（BASFジャパン社製、IRGAFOS168）をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機（（株）日本製鋼所製、型式：TEX44）に供給する一方、該二軸溶融混練機のシリンダの途中から、可塑剤としてベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンダ温度180℃から270℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド12（A1-1）／無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）／可塑剤=82.5/15.0/2.5（質量比）の合計100質量部に対

50

して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A-1）という。）。ポリアミド12組成物（A-1）1g中のポリアミド12（A1-1）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は470.3（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0166】

ポリアミド12組成物（A-2）の製造

ポリアミド12組成物（A-1）の製造において、ポリアミド12（A1-1）を（A11-2）と（A12-4）との混合物に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A-1）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11-2）／ポリアミド12（A12-4）／無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）／可塑剤＝57.25／24.75／15.0／2.5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A-2）という。）。ポリアミド12組成物（A-2）1g中のポリアミド12（A11-2）及び（A12-4）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は529.7（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0167】

ポリアミド12組成物（A-3）の製造

ポリアミド12組成物（A-1）の製造において、ポリアミド12（A1-1）を（A11-3）と（A12-4）との混合物に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A-1）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11-3）／ポリアミド12（A12-4）／無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）／可塑剤＝49.5／33.0／15.0／2.5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A-3）という。）。ポリアミド12組成物（A-3）1g中のポリアミド12（A11-3）及び（A12-4）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は519.8（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0168】

ポリアミド12組成物（A-4）の製造

ポリアミド12組成物（A-1）の製造において、ポリアミド12（A1-1）を（A1-2）に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A-1）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A1-2）／無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）／可塑剤＝82.5／15.0／2.5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A-4）という。）。ポリアミド12組成物（A-4）1g中のポリアミド12（A1-2）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は1150.9（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0169】

ポリアミド12組成物（A-5）の製造

ポリアミド12組成物（A-1）の製造において、ポリアミド12（A1-1）を（A11-3）と（A12-1）との混合物に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A-1）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11-3）／ポリアミド12（A12-1）／無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-1）／可塑剤＝16

． 5／66． 0／15． 0／2． 5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0． 8質量部、リン系加工安定剤0． 2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A－5）という。）。ポリアミド12組成物（A－5）1g中のポリアミド12（A11－3）及び（A12－1）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は970． 2（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0170】

ポリアミド12組成物（A－6）の製造

ポリアミド12組成物（A－1）の製造において、ポリアミド12（A－1）にポリアミド6（A12－5）を追加して（A－1）と（A12－5）の混合物を用いた以外は、ポリアミド12組成物（A－1）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11－1）／ポリアミド6（A12－5）／無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）／可塑剤＝72． 5／10． 0／15． 0／2． 5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0． 8質量部、リン系加工安定剤0． 2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A－6）という。）。ポリアミド12組成物（A－6）1g中のポリアミド12（A11－1）及び（A12－5）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は548． 3（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0171】

ポリアミド12組成物（A－7）の製造

ポリアミド12組成物（A－6）の製造において、ポリアミド6（A12－5）を（A12－6）に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A－6）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11－1）／ポリアミド6（A12－6）／無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）／可塑剤＝72． 5／10． 0／15． 0／2． 5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0． 8質量部、リン系加工安定剤0． 2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A－7）という。）。ポリアミド12組成物（A－7）1g中のポリアミド12（A11－1）及び（A12－6）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は581． 3（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0172】

ポリアミド12組成物（A－8）の製造

ポリアミド12組成物（A－6）の製造において、ポリアミド6（A12－5）をポリアミド610（A12－2）に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A－6）の製造と同様の方法にて、ポリアミド12（A11－1）／ポリアミド610（A12－2）／無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）／可塑剤＝72． 5／10． 0／15． 0／2． 5（質量比）の合計100質量部に対して、酸化防止剤0． 8質量部、リン系加工安定剤0． 2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド12組成物を（A－8）という。）。ポリアミド12組成物（A－8）1g中のポリアミド12（A11－1）及びポリアミド610（A12－2）の末端アミノ基濃度を〔X〕（ $\mu\text{eq/g}$ ）、無水マレイン酸変性エチレン／1－ブテン共重合体（A2－1）のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を〔Y〕とした時、〔X〕×〔Y〕は522． 8（ $\mu\text{eq/g}$ ）²である。

【0173】

ポリアミド12組成物（A－9）の製造

ポリアミド12組成物（A－6）の製造において、ポリアミド6（A12－5）をポリアミド612（A12－3）に変更した以外は、ポリアミド12組成物（A－6）の製造

と同様の方法にて、ポリアミド12 (A11-1) /ポリアミド612 (A12-3) /無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) /可塑剤 = 72.5 / 10.0 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド12組成物を (A-9) という。)。ポリアミド12組成物 (A-9) 1g中のポリアミド12 (A11-1) 及びポリアミド612 (A12-3) の末端アミノ基濃度を [X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を [Y] とした時、 $[X] \times [Y]$ は510.8 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

【0174】

10

ポリアミド610組成物 (A-10) の製造

ポリアミド12組成物 (A-1) の製造において、ポリアミド12 (A1-1) をポリアミド610 (A1-3) に変更した以外は、ポリアミド12組成物 (A-1) の製造と同様の方法にて、ポリアミド610 (A1-3) /無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) /可塑剤 = 82.5 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド610組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド610組成物を (A-10) という。)。ポリアミド610組成物 (A-10) 1g中のポリアミド610 (A1-3) の末端アミノ基濃度を [X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を [Y] とした時、 $[X] \times [Y]$ は903.4 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

20

【0175】

ポリアミド612組成物 (A-11) の製造

ポリアミド12組成物 (A-1) の製造において、ポリアミド12 (A1-1) をポリアミド612 (A1-4) に変更した以外は、ポリアミド12組成物 (A-1) の製造と同様の方法にて、ポリアミド612 (A1-4) /無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) /可塑剤 = 82.5 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド612組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド612組成物を (A-11) という。)。ポリアミド612組成物 (A-11) 1g中のポリアミド612 (A1-4) の末端アミノ基濃度を [X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を [Y] とした時、 $[X] \times [Y]$ は804.4 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

30

【0176】

ポリアミド12組成物 (A-12) の製造

ポリアミド12組成物 (A-1) の製造において、無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-1) を (A2-2) に変更した以外は、ポリアミド12組成物 (A-1) の製造と同様の方法にて、ポリアミド12 (A1-1) /無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-2) /可塑剤 = 82.5 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド12組成物を (A-12) という。)。ポリアミド12組成物 (A-12) 1g中のポリアミド12 (A1-1) の末端アミノ基濃度を [X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2-2) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を [Y] とした時、 $[X] \times [Y]$ は235.1 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

40

【0177】

ポリアミド12組成物 (A-13) の製造

ポリアミド12組成物 (A-1) の製造において、ポリアミド12 (A1-1) を (A1-5) に変更した以外は、ポリアミド12組成物 (A-1) の製造と同様の方法にて、ポリアミド12 (A1-5) /無水マレイン酸変性エチレン / 1-ブテン共重合体 (A2

50

ー1) / 可塑剤 = 87.5 / 10.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た(以下、このポリアミド12組成物を(A-13)という。)。ポリアミド12組成物(A-13)1g中のポリアミド12(A1-5)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1)のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を[Y]とした時、 $[X] \times [Y]$ は175.0 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

【0178】

ポリアミド12組成物(A-14)の製造

ポリアミド12組成物(A-13)の製造において、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1)を(A2-2)に変更した以外は、ポリアミド12組成物(A-13)の製造と同様の方法にて、ポリアミド12(A1-5)/無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-2)/可塑剤 = 82.5 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た(以下、このポリアミド12組成物を(A-14)という。)。ポリアミド12組成物(A-14)1g中のポリアミド12(A1-5)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-2)のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を[Y]とした時、 $[X] \times [Y]$ は123.8 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

【0179】

ポリアミド12組成物(A-15)の製造

ポリアミド12組成物(A-1)の製造において、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1)を(A2-3)に変更した以外は、ポリアミド12組成物(A-1)の製造と同様の方法にて、ポリアミド12(A1-1)/無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-3)/可塑剤 = 82.5 / 15.0 / 2.5 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た(以下、このポリアミド12組成物を(A-15)という。)。ポリアミド12組成物(A-15)1g中のポリアミド12(A1-5)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-3)のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を[Y]とした時、 $[X] \times [Y]$ は117.6 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

【0180】

ポリアミド12組成物(A-16)の製造

ポリアミド12組成物(A-1)の製造において、可塑剤を使用しないこと以外は、ポリアミド12組成物(A-1)の製造と同様の方法にて、ポリアミド12(A1-1)/無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1) = 85.0 / 15.0 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た(以下、このポリアミド12組成物を(A-16)という。)。ポリアミド12組成物(A-16)1g中のポリアミド12(A1-1)の末端アミノ基濃度を[X] ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1)のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を[Y]とした時、 $[X] \times [Y]$ は484.5 ($\mu\text{eq/g}$)²である。

【0181】

ポリアミド12組成物(A-17)の製造

ポリアミド12組成物(A-1)の製造において、可塑剤を使用しないこと以外は、ポリアミド12組成物(A-1)の製造と同様の方法にて、ポリアミド12(A1-1)/無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1) = 80.0 / 20.0 (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た(以下、このポリアミド12組成物を(A-17)という。)。ポリアミド12組成物(A-17)1g中のポリアミド

12 (A1-1) の末端アミノ基濃度を $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を $[Y]$ とした時、 $[X] \times [Y]$ は 608.0 ($\mu\text{eq/g}$)² である。

【0182】

ポリアミド12組成物 (A-18) の製造

ポリアミド12組成物 (A-6) の製造において、可塑剤を使用しないこと以外は、ポリアミド12組成物 (A-6) の製造と同様の方法にて、ポリアミド12 (A11-1) / ポリアミド6 (A12-5) / 無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体 (A2-1) = $70.0/10.0/20.0$ (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド12組成物を (A-18) という。)。ポリアミド12組成物 (A-18) 1g 中のポリアミド12 (A11-1) 及び (A12-5) の末端アミノ基濃度を $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を $[Y]$ とした時、 $[X] \times [Y]$ は 712.0 ($\mu\text{eq/g}$)² である。

10

【0183】

ポリアミド12組成物 (A-19) の製造

ポリアミド12組成物 (A-6) の製造において、可塑剤を使用しないこと以外は、ポリアミド12組成物 (A-6) の製造と同様の方法にて、ポリアミド12 (A11-1) / ポリアミド6 (A12-5) / 無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体 (A2-1) = $75.0/10.0/15.0$ (質量比) の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなるポリアミド12組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド12組成物を (A-19) という。)。ポリアミド12組成物 (A-19) 1g 中のポリアミド12 (A11-1) 及び (A12-5) の末端アミノ基濃度を $[X]$ ($\mu\text{eq/g}$)、無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体 (A2-1) のカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度を $[Y]$ とした時、 $[X] \times [Y]$ は 562.5 ($\mu\text{eq/g}$)² である。

20

【0184】

半芳香族ポリアミド (B1)

半芳香族ポリアミド (B1-1) の製造

テレフタル酸 4.939 kg (29.7モル)、1,9-ノナンジアミン 2.374 kg (15.0モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン 2.374 kg (15.0モル)、安息香酸 65.9 g (0.54モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 9.8 g (原料に対して0.1質量%)、及び蒸留水 6.0 L をオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を190℃に昇温した。この時、オートクレーブは2.0MPaまで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2.0MPaに保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を1.0MPaまで下げ、さらに1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎し、210℃、0.013kPa下にて、8時間固相重合し、融点265℃、相対粘度2.38の半芳香族ポリアミド (ポリアミド9T/M8T = $50/50$ モル%) を得た (以下、この半芳香族ポリアミドを (B1-1) という。)

30

40

【0185】

半芳香族ポリアミド (B1-2) の製造

半芳香族ポリアミド (B1-1) の製造において、1,9-ノナンジアミン 2.374 kg (15.0モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン 2.374 kg (15.0モル) を1,9-ノナンジアミン 4.036 kg (25.5モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン 0.712 kg (4.5モル) に変え、固相重合温度を210から240℃に変更した以外は、半芳香族ポリアミド (B1-1) の製造と同様の方法にて、融点305℃、相対粘度2.34の半芳香族ポリアミド (ポリアミド9T/M8T = 85

50

／15モル%)を得た(以下、この半芳香族ポリアミドを(B1-2)という。))。

【0186】

半芳香族ポリアミド(B1-3)の製造

半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造において、テレフタル酸4.939kg(29.7モル)を2,6-ナフタレンジカルボン酸6.427kg(29.7モル)に変更した以外は、半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造と同様の方法にて、融点275℃、相対粘度2.37の半芳香族ポリアミド(ポリアミド9N/M8N=50/50モル%)を得た(以下、この半芳香族ポリアミドを(B1-3)という。))。

【0187】

半芳香族ポリアミド(B1-4)の製造

半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造において、固相重合時間を8時間から6時間に変更した以外は、半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造と同様の方法にて、融点265℃、相対粘度2.16の半芳香族ポリアミド(ポリアミド9T/M8T=50/50モル%)を得た(以下、この半芳香族ポリアミドを(B1-4)という。))。

【0188】

半芳香族ポリアミド(B1-5)の製造

半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造において、テレフタル酸4.939kg(29.7モル)、1,9-ノナンジアミン2.374kg(15.0モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン2.374kg(15.0モル)を、テレフタル酸3.240kg(19.5モル)、イソフタル酸1.246kg(7.5モル)、アジピン酸0.438kg(3.0モル)、1,6-ヘキサレンジアミン3.718kg(32.0モル)に変え、重合温度を230℃、固相重合温度を250℃に変更した以外は、半芳香族ポリアミド(B1-1)の製造と同様の方法にて、融点315℃、相対粘度2.28の半芳香族ポリアミド(ポリアミド6T/6I/66=65/25/10モル%)を得た(以下、この半芳香族ポリアミドを(B1-5)という。))。半芳香族ポリアミド(B1-5)は、ジアミン単位として1,9-ノナンジアミン単位及び2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を含まない。

【0189】

半芳香族ポリアミド組成物(B)

半芳香族ポリアミド組成物(B-1)の製造

半芳香族ポリアミド(B1-1)に、衝撃改良材として無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体(A2-1)、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](BAS Fジャパン社製、IRGANOX 245)、及びリン系加工安定剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(BAS Fジャパン社製、IRGAFOS 168)をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機((株)日本製鋼所製、型式:TEX 44)に供給し、シリンダ温度220℃から300℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、半芳香族ポリアミド90質量%、衝撃改良材10質量%の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなる半芳香族ポリアミド組成物のペレットを得た(以下、この半芳香族ポリアミド組成物を(B-1)という。))。

【0190】

半芳香族ポリアミド組成物(B-2)の製造

半芳香族ポリアミド組成物(B-1)の製造において、半芳香族ポリアミド(B1-1)を(B1-2)に変え、シリンダ温度を300℃から340℃に変更した以外は、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)の製造と同様の方法にて、半芳香族ポリアミド90質量%、耐衝撃改良材10質量%の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなる半芳香族ポリアミド組成物のペレットを得た(以下、この半芳香族ポリアミド組成物を(B-2)という。))。

【0191】

半芳香族ポリアミド組成物（B-3）の製造

半芳香族ポリアミド組成物（B-1）の製造において、半芳香族ポリアミド（B1-1）を（B1-3）に変え、シリンダ温度を300℃から310℃に変更した以外は、半芳香族ポリアミド組成物（B-1）の製造と同様の方法にて、半芳香族ポリアミド90質量%、耐衝撃改良材10質量%の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなる半芳香族ポリアミド組成物のペレットを得た（以下、この半芳香族ポリアミド組成物を（B-3）という。）。

【0192】

導電性半芳香族ポリアミド組成物（B-4）の製造

半芳香族ポリアミド（B1-4）に、衝撃改良材として無水マレイン酸変性エチレン／1-ブテン共重合体（A2-2）とエチレン／1-ブテン共重合体（三井化学（株）製、タフマーA-0550）、導電性フィラーとしてカーボンブラック（ライオン（株）製、ケッチェンブラックEC600JD）、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BAS Fジャパン社製、IRGANOX 245）、及びリン系加工安定剤としてトリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト（BAS Fジャパン社製、IRGAFOS 168）をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機（（株）日本製鋼所製、型式：TEX44）に供給し、シリンダ温度240℃から310℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、半芳香族ポリアミド68質量%、衝撃改良材25質量%、導電性フィラー7質量%の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなる導電性半芳香族ポリアミド組成物のペレットを得た（以下、この導電性半芳香族ポリアミド組成物を（B-4）という。）。

【0193】

半芳香族ポリアミド組成物（B-5）の製造

半芳香族ポリアミド組成物（B-1）の製造において、半芳香族ポリアミド（B1-1）を（B1-5）に変え、シリンダ温度を300℃から350℃に変更した以外は、半芳香族ポリアミド組成物（B-1）の製造と同様の方法にて、半芳香族ポリアミド90質量%、耐衝撃改良材10質量%の合計100質量部に対して、酸化防止剤0.8質量部、リン系加工安定剤0.2質量部よりなる半芳香族ポリアミド組成物のペレットを得た（以下、この半芳香族ポリアミド組成物を（B-5）という。）。

【0194】

含フッ素系重合体（C）

含フッ素系重合体（C-1）の製造

内容積が100Lの攪拌機付き重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの92.1kg、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン16.3kg、（パーフルオロエチル）エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2$ 73g、無水イタコン酸（IAH）10.1gを仕込み、テトラフルオロエチレン（TFE）9.6kg、エチレン（E）0.7kgを圧入し、重合槽内を66℃に昇温し、重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレート1質量% 1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン溶液の433 cm^3 を仕込み、重合を開始させた。

重合中圧力が一定になるようにTFE/E：60/40（モル比）のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとEの合計モル数に対して2.0モル%に相当する量の（パーフルオロエチル）エチレンと0.5モル%に相当する量のIAHを連続的に仕込んだ。重合開始5.5時間後、モノマー混合ガス8.0kg、IAHの63gを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温し、パージして圧力を常圧とした。

得られたスラリー状の含フッ素系重合体を、水75.0kgを仕込んだ200Lの造粒槽に投入し、次いで攪拌しながら105℃まで昇温し溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を150℃で5時間乾燥することにより、8.3kgの含フッ素系重合体を得られた。

10

20

30

40

50

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位/IAHに基づく重合単位=58.5/39.0/2.0/0.5(モル%)であり、融点は240℃であった。この造粒物を、押出機を用いて、280℃、滞留時間2分で溶融し、含フッ素系重合体のペレットを得た(以下、この含フッ素系重合体を(C-1)という。)。含フッ素系重合体(C-1)は、アミノ基に反応性を有する官能基としてカルボキシル基を有する。

【0195】

導電性含フッ素系重合体(C-2)の製造

含フッ素系重合体(C-1)100質量部、及びカーボンブラック(電気化学(株)製)13質量部をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機(東芝機械(株)製、型式:TEM-48S)に供給し、シリンダ温度240℃から300℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のために120℃の乾燥機で10時間乾燥し、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た(以下、この導電性含フッ素系重合体を(C-2)という。))。

10

【0196】

含フッ素系重合体(C-3)の製造

含フッ素系重合体(C-1)の製造において、無水イタコン酸(IAH)を仕込まない以外は、含フッ素系重合体(C-1)の製造と同様の方法にて、7.6kgの含フッ素系重合体を得た。

20

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位/IAHに基づく重合単位=58.8/39.2/2.0(モル%)であり、融点は242℃であった。この造粒物を、押出機を用いて、280℃、滞留時間2分で溶融し、含フッ素系重合体のペレットを得た(以下、この含フッ素系重合体を(C-3)という。))。

【0197】

導電性含フッ素系重合体(C-4)の製造

導電性含フッ素系重合体(C-2)の製造において、含フッ素系重合体(C-1)を(C-3)に変更した以外は、導電性含フッ素系重合体(C-2)の製造と同様の方法にて、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た(以下、この導電性含フッ素系重合体を(C-4)という。))。

30

【0198】

含フッ素系重合体(C-5)の製造

内容積が100Lの攪拌機付き重合槽を脱気し、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン42.5kg、 $\text{CF}_2=\text{CFCFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (パーフルオロ(プロピルビニルエーテル):PPVE)、1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-デカフルオロ-3-オキサヘックス-1-エン)2.13kg、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)51.0kgを仕込んだ。ついで重合槽内を50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン(TFE)の4.25kgを仕込んで圧力を1.0MPa/Gまで昇圧した。重合開始剤溶液として(ペルフルオロブチル)ペルオキシド0.3質量%1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン溶液の340 cm^3 を仕込み、重合を開始させ、以後10分毎に当該重合開始剤溶液の340 cm^3 を仕込んだ。

40

重合中、圧力が1.0MPa/Gを保持するようにTFEを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEのモル数に対して0.1モル%に相当する量の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(NAH)0.3質量%1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン溶液を連続的に仕込んだ。

重合開始5時間後、TFE8.5kgを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパージした。

得られたスラリー状の含フッ素系重合体を、水75.0kgを仕込んだ200Lの造粒槽に投入し、次いで攪拌しながら105℃まで昇温し溶媒を留出除去しながら造粒した。得

50

られた造粒物を150℃で5時間乾燥することにより、7.5kgの含フッ素系重合体の造粒物が得られた。

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位／PPVEに基づく重合単位／HFPに基づく重合単位／NAHに基づく重合単位＝91.2／1.5／7.2／0.1（モル％）であり、融点は262℃であった。この造粒物を、押出機を用いて、300℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この含フッ素系重合体を（C-5）という。）。。

【0199】

含フッ素系重合体（C-6）の製造

含フッ素系重合体（C-5）の製造において、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（NAH）0.3質量％1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン溶液を仕込まない以外は、含フッ素系重合体（C-5）の製造と同様の方法にて、7.6kgの含フッ素系重合体を得た。

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位／PPVEに基づく重合単位／HFPに基づく重合単位＝91.5／1.5／7.0（モル％）であり、融点は257℃であった。この造粒物を、押出機を用いて、300℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この含フッ素系重合体を（C-6）という。）。。

【0200】

導電性含フッ素系重合体（C-7）の製造

導電性含フッ素系重合体（C-2）の製造において、含フッ素系重合体（C-1）を（C-6）、カーボンブラック13質量部を11質量部に変え、シリンダ温度を300℃から320℃に変更した以外は、導電性含フッ素系重合体（C-2）の製造と同様の方法にて、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この導電性含フッ素系重合体を（C-7）という。）。。

【0201】

含フッ素系重合体（C-8）の製造

水174kgを収容できるジャケット付攪拌式重合槽に、脱ミネラルした純水51.5kgを仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、窒素ガスを真空中で排除した。次いでオクタフルオロシクロブタン40.6kg、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）1.6kg、テトラフルオロエチレン（TFE）4.5kg、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）2.8kgを圧入した。連鎖移動剤としてn-プロピルアルコール0.090kgを添加して、温度を35℃に調節し、攪拌を開始した。ここへ重合開始剤としてジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート50質量％メタノール溶液を0.44kg添加して重合を開始した。重合中には、所望の共重合体組成と同組成に調製した混合モノマーを、槽内圧力が0.66MPaを維持するように追加仕込みしながら重合した後、槽内の残存ガスを排気して生成したポリマーを取り出し、脱ミネラルした純水で洗浄し、乾燥させて30.5kgの粒状粉末の含フッ素系重合体を得た。

当該フッ素系重合体の組成は、CTFEに基づく重合単位／TFEに基づく重合単位／PPVEに基づく重合単位のモル比で24.4／73.1／2.5であり、フッ素系重合体の重合開始剤に由来するカーボネート末端基の数は170個であった。また、融点は241℃であった。

この造粒物を、押出機を用いて、290℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この含フッ素系重合体を（C-8）という。）。。

【0202】

含フッ素系重合体（C-9）の製造

含フッ素系重合体（C-8）の製造において、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート50質量％メタノール溶液を仕込まない以外は、含フッ素系重合体（C-9）の製造と同様の方法にて、29.8kgの含フッ素系重合体を得た。

当該含フッ素系重合体の組成は、CTFEに基づく重合単位／TFEに基づく重合単位／PPVEに基づく重合単位のモル比で24.4／73.1／2.5であり、融点は24

1℃であった。

この造粒物を、押出機を用いて、290℃、滞留時間2分で溶融し、含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この含フッ素系重合体を（C-9）という。）。

【0203】

導電性含フッ素系重合体（C-10）の製造

導電性含フッ素系重合体（C-7）の製造において、含フッ素系重合体（C-6）を（C-9）に変え、シリンダ温度を320℃から300℃に変更した以外は、導電性含フッ素系重合体（C-7）の製造と同様の方法にて、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この導電性含フッ素系重合体を（C-10）という。）。

【0204】

10

実施例1

上記に示すポリアミド12組成物（A-1）、半芳香族ポリアミド組成物（B-1）を使用して、Plabor（プラスチック工学研究所（株）製）2層チューブ成形機にて、（A-1）を押出温度270℃、（B-1）を押出温度300℃にて別々に溶融させ、吐出された溶融樹脂をアダプタによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、（A-1）からなる（a）層（最外層）、（B-1）からなる（b）層（最内層）としたとき、層構成が（a）／（b）＝0.75／0.25mmで内径6mm、外径8mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0205】

20

実施例2

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-2）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0206】

実施例3

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-3）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0207】

30

実施例4

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-4）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0208】

実施例5

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-5）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0209】

40

実施例6

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-6）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0210】

実施例7

実施例1において、ポリアミド12組成物（A-1）を（A-7）に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0211】

50

実施例 8

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-8) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 2】

実施例 9

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-9) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 3】

10

実施例 10

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) をポリアミド 6 1 0 組成物 (A-10) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 4】

実施例 11

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) をポリアミド 6 1 2 組成物 (A-11) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 5】

20

実施例 12

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-12) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 6】

実施例 13

実施例 1 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を (B-2) に変え、(B-2) の押出温度を 340℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 7】

30

実施例 14

実施例 1 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を (B-3) に変え、(B-3) の押出温度を 310℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0 2 1 8】

実施例 15

実施例 1 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を導電性半芳香族ポリアミド組成物 (B-4) に変え、(B-4) の押出温度を 310℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0 2 1 9】

40

実施例 16

上記に示すポリアミド 1 2 組成物 (A-1)、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1)、導電性半芳香族ポリアミド組成物 (B-4) を使用して、Plabor (プラスチック工学研究所 (株) 製) 3 層チューブ成形機にて、(A-1) を押出温度 260℃、(B-1) を押出温度 300℃、(B-4) を押出温度 310℃にて別々に熔融させにて、吐出された熔融樹脂をアダプタによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A-1) からなる (a) 層 (最外

50

層)、(B-1)からなる(b)層(中間層)、(B-4)からなる(b')層(最内層)としたとき、層構成が(a)/(b)/(b')=0.75/0.15/0.10mmで内径6mm、外径8mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0220】

実施例17

実施例16において、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)を(B-3)に変え、(B-3)の押出温度を310℃に変更した以外は、実施例16と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0221】

実施例18

上記に示すポリアミド12組成物(A-1)、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)、含フッ素系重合体(C-1)を使用して、Plabor(プラスチック工学研究所(株)製)3層チューブ成形機にて、(A-1)を押出温度260℃、(B-1)を押出温度300℃、(C-1)を押出温度280℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプタによって合流させ、管状に成形し、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A-1)からなる層を(a)層(最外層)、(B-1)からなる層を(b)層(中間層)、(C-1)からなる層を(c)層(最内層)としたとき、層構成が(a)/(b)/(c)=0.70/0.15/0.15mm、内径6mm、外径8mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0222】

実施例19

実施例18において、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)を(B-3)に変え、(B-3)の押出温度を310℃に変更した以外は、実施例18と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0223】

実施例20

実施例18において、含フッ素系重合体(C-1)を導電性含フッ素系重合体(C-2)に変え、(C-2)の押出温度を300℃に変更した以外は、実施例18と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0224】

実施例21

実施例18において、含フッ素系重合体(C-1)を(C-5)に変え、(C-5)の押出温度を300℃に変更した以外は、実施例18と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0225】

実施例22

実施例18において、含フッ素系重合体(C-1)を(C-8)に変え、(C-8)の押出温度を290℃に変更した以外は、実施例18と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0226】

実施例23

上記に示すポリアミド12組成物(A-1)、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)、含フッ素系重合体(C-1)、導電性含フッ素系重合体(C-2)を使用して、Plabor(プラスチック工学研究所(株)製)4層チューブ成形機にて、(A-1)を押出温度260℃、(B-1)を押出温度300℃、(C-1)を押出温度280℃、(C-2)を押出温度300℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプタによって合流させ、管状に成形し、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A-1)からなる層を(a)層(最外層)、(B-1)からなる層を(b)層(中間層)、(C-1)からなる層を(c)層(内層)、(C-2)からなる層を(c')層(最内層)としたとき、層構成が(a)/(b)/(c)/(c')=0.65/0.15/0.10/0.10mm、内径6mm、外径8mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

10

【0227】

実施例24

実施例23において、半芳香族ポリアミド組成物(B-1)を(B-3)に変え、(B-3)の押出温度を310℃に変更した以外は、実施例23と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

20

【0228】

実施例25

実施例23において、導電性含フッ素系重合体(C-2)を含フッ素系重合体(C-3)に変え、(C-3)の押出温度を280℃に変更した以外は、実施例23と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0229】

実施例26

実施例23において、導電性含フッ素系重合体(C-2)を(C-4)に変更した以外は、実施例23と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

30

【0230】

実施例27

実施例23において、含フッ素系重合体(C-1)を(C-5)、導電性含フッ素系重合体(C-2)を含フッ素系重合体(C-6)に変え、(C-5)の押出温度を300℃に変更した以外は、実施例23と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

40

【0231】

実施例28

実施例23において、含フッ素系重合体(C-1)を(C-5)、導電性含フッ素系重合体(C-2)を(C-7)に変え、(C-5)の押出温度を300℃、(C-7)の押出温度を320℃に変更した以外は、実施例23と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0232】

実施例29

50

実施例 2 3 において、含フッ素系重合体 (C-1) を (C-8)、導電性含フッ素系重合体 (C-2) を含フッ素系重合体 (C-9) に変え、(C-8) の押出温度を 290℃、(C-9) の押出温度を 290℃に変更した以外は、実施例 2 3 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0233】

実施例 3 0

実施例 2 3 において、含フッ素系重合体 (C-1) を (C-8)、導電性含フッ素系重合体 (C-2) を (C-10) に変え、(C-8) の押出温度を 290℃に変更した以外は、実施例 2 3 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

10

【0234】

実施例 3 1

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-16) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0235】

実施例 3 2

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-17) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

20

【0236】

実施例 3 3

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-18) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0237】

実施例 3 4

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-19) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

30

【0238】

比較例 1

実施例 1 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を使用しない以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す単層チューブを得た。当該単層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0239】

比較例 2

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を使用しない以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す単層チューブを得た。当該単層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

40

【0240】

比較例 3

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-13) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0241】

比較例 4

実施例 1 において、ポリアミド 1 2 組成物 (A-1) を (A-14) に変更した以外は

50

、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0242】

比較例 5

実施例 1 において、ポリアミド 12 組成物 (A-1) を (A-15) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0243】

比較例 6

実施例 1 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を (B-5) に変え、(B-5) の押出温度を 350℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

10

【0244】

比較例 7

実施例 16 において、ポリアミド 12 組成物 (A-1) を (A-13) に変更した以外は、実施例 16 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0245】

比較例 8

実施例 18 において、ポリアミド 12 組成物 (A-1) を (A-13) に変更した以外は、実施例 18 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

20

【0246】

比較例 9

実施例 18 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を (B-5) に変え、(B-5) の押出温度を 350℃に変更した以外は、実施例 18 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0247】

比較例 10

実施例 23 において、ポリアミド 12 組成物 (A-1) を (A-13) に変更した以外は、実施例 23 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

30

【0248】

比較例 11

実施例 23 において、半芳香族ポリアミド組成物 (B-1) を (B-5) に変え、(B-5) の押出温度を 350℃に変更した以外は、実施例 23 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

【0249】

【表 1】

脂防族 ポリ(アミド) (A1) or (A11)		脂防族ポリアミド組成物										最外層				中間層		内層		最内層		低溫耐衝撃性 (-40 °C) (破断本数/ 試験本数)	含アルコール ガソリン透過量 [g/m ² ·day]	剥離強度 [N/cm]	
		脂防族 ポリ(アミド) (A12)	質量%	質量%	変性 エラストマー (A2)	質量%	末端アミノ 基濃度[X] [μeq/g]	カルボキシシル基及 ヒ酸無水物基濃度 [Y] [μeq/g]	[X][Y][¹] [(μeq/g) ²]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]								
実施例1	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	40	25				
実施例2	A11-2	57.8	A12-4	24.8	A2-1	15.0	35.3	15.0	529.7	A-2	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	41	27				
実施例3	A11-3	49.5	A12-4	33.0	A2-1	15.0	34.7	15.0	519.8	A-3	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	38	22				
実施例4	A1-2	82.5	-	-	A2-1	15.0	76.7	15.0	1150.9	A-4	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	49	30				
実施例5	A11-3	16.5	A12-1	66.0	A2-1	15.0	64.7	15.0	970.2	A-5	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	48	28				
実施例6	A11-1	72.5	A12-5	10.0	A2-1	15.0	36.6	15.0	548.3	A-6	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	50	37				
実施例7	A11-1	72.5	A12-6	10.0	A2-1	15.0	38.8	15.0	581.3	A-7	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	53	39				
実施例8	A11-1	72.5	A12-2	10.0	A2-1	15.0	34.2	15.0	522.8	A-8	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	49	37				
実施例9	A11-1	72.5	A12-3	10.0	A2-1	15.0	34.1	15.0	510.8	A-9	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	48	36				
実施例10	A1-3	82.5	-	-	A2-1	15.0	60.2	15.0	903.4	A-10	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	8.5	49	33				
実施例11	A1-4	82.5	-	-	A2-1	15.0	53.6	15.0	804.4	A-11	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	8.5	47	30				
実施例12	A1-1	82.5	-	-	A2-2	15.0	31.4	7.5	235.1	A-12	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	36	23				
実施例13	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	-	-	B-2	0.25	0/10	4.0	37	24				
実施例14	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	-	-	B-3	0.25	0/10	2.0	38	24				
実施例15	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	-	-	B-4	0.25	0/10	9.5	39	24				
実施例16	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	B-1	0.15	B-4	0.10	0/10	9.5	40	25				
実施例17	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	B-3	0.15	B-4	0.10	0/10	3.0	37	23				
実施例18	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-1	0.15	C-1	0.15	0/10	7.5	40	24				
実施例19	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-3	0.15	C-1	0.15	0/10	3.0	37	23				
実施例20	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-1	0.15	C-2	0.15	0/10	7.5	41	25				
実施例21	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-1	0.15	C-5	0.15	0/10	3.0	39	24				
実施例22	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-1	0.15	C-8	0.15	0/10	2.0	39	24				
実施例23	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-1	0.10	C-2	0.10	0/10	6.5	38	25				
実施例24	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-3	0.15	C-1	0.10	C-2	0.10	0/10	1.5	36	23				
実施例25	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-1	0.10	C-3	0.10	0/10	6.5	37	24				
実施例26	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-1	0.10	C-4	0.10	0/10	6.5	38	23				
実施例27	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-5	0.10	C-6	0.10	0/10	2.0	38	25				
実施例28	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-5	0.10	C-7	0.10	0/10	2.0	37	24				
実施例29	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-8	0.10	C-9	0.10	0/10	1.5	39	26				
実施例30	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-1	0.15	C-8	0.10	C-10	0.10	0/10	1.5	37	25				
実施例31	A1-1	85.0	-	-	A2-1	15.0	32.3	15.0	484.5	A-16	0.75	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	38	27					
実施例32	A1-1	80.0	-	-	A2-1	20.0	30.4	20.0	608.0	A-17	0.75	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	36	28					
実施例33	A11-1	70.0	A12-5	10.0	A2-1	20.0	35.6	20.0	712.0	A-18	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	46	36				
実施例34	A11-1	75.0	A12-5	10.0	A2-1	15.0	37.5	15.0	562.5	A-19	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	59	41				
比較例1	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	1.00	-	-	-	-	-	-	0/10	180	-	-				
比較例2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B-1	1.00	8/10	2.5	-	-				
比較例3	A1-5	87.5	-	-	A2-1	10.0	17.5	10.0	175.0	A-13	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	7.5	32	16				
比較例4	A1-5	82.5	-	-	A2-2	15.0	16.5	7.5	123.8	A-14	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	7.5	29	11				
比較例5	A1-1	82.5	-	-	A2-3	15.0	31.4	3.8	117.6	A-15	0.75	-	-	-	-	B-1	0.25	0/10	7.5	28	9				
比較例6	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.75	-	-	-	-	B-5	0.25	0/10	7.5	5	0				
比較例7	A1-5	87.5	-	-	A2-1	10.0	17.5	10.0	175.0	A-13	0.75	-	-	B-1	0.15	B-4	0.10	0/10	10	31	15				
比較例8	A1-5	87.5	-	-	A2-1	10.0	17.5	10.0	175.0	A-13	0.70	-	-	B-1	0.15	C-1	0.15	0/10	7.5	33	17				
比較例9	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.70	-	-	B-5	0.15	C-1	0.15	0/10	6.5	6	0				
比較例10	A1-5	87.5	-	-	A2-1	10.0	17.5	10.0	175.0	A-13	0.65	B-1	0.15	C-1	0.10	C-2	0.10	0/10	6.5	32	15				
比較例11	A1-1	82.5	-	-	A2-1	15.0	31.4	15.0	470.3	A-1	0.65	B-5	0.15	C-1	0.10	C-2	0.10	0/10	5.5	5	0				

【0 2 5 0】

表 1 から明らかなように、本発明に規定の半芳香族ポリアミド組成物を含む層を有して

10

20

30

40

50

いない比較例 1 の単層チューブは薬液透過防止性に劣り、本発明に規定の脂肪族ポリアミド組成物を含む層を有していない比較例 2 の単層チューブは、低温耐衝撃性に劣っていた。脂肪族ポリアミドの末端アミノ基濃度とエラストマー重合体が有するカルボキシル基及び酸無水物基の合計濃度の積が本発明の規定範囲以外の脂肪族ポリアミド組成物を含む層を有する比較例 3 から 5 や 7 や 8 や 10 の積層チューブは、層間接着性の耐久性に劣っていた。本発明に規定以外の半芳香族ポリアミド組成物を含む層を有している比較例 6 や 9 や 11 の積層チューブは、層間接着性に劣っていた。

一方、本発明に規定されている実施例 1 から 34 の積層チューブは、低温耐衝撃性、薬液透過防止性、層間接着性、及びその耐久性等の諸特性が良好であることは明らかである。

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開2011-201081 (JP, A)
国際公開第2005/071301 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00～43/00
F16L9/00～11/18
C08K3/00～13/08
C08L1/00～101/14