



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201919857 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107129573

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl.：

B32B1/08 (2006.01)

B32B27/40 (2006.01)

C08G18/65 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

B32B27/32 (2006.01)

B29C47/06 (2006.01)

B60K15/01 (2006.01)

F02M37/00 (2006.01)

F16L11/06 (2006.01)

F16L11/12 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/25 美國

62/550,044

(71)申請人：美商盧伯利索先進材料有限公司(美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：馬卡迪亞 雪丹 M MAKADIA, CHETAN M. (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 29 頁

(54)名稱

用於燃料管線應用之多層柔性管狀的物品

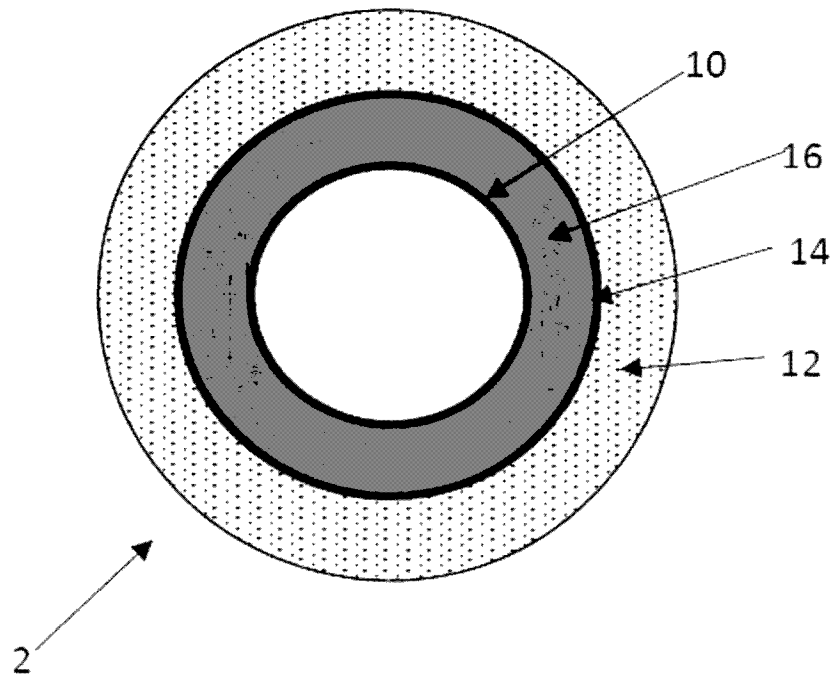
MULTI-LAYER, FLEXIBLE TUBULAR ARTICLE FOR FUEL LINE APPLICATIONS

(57)摘要

本發明提供一種可用於燃料管線應用之多層柔性管狀的物品，其包含熱塑性聚胺基甲酸酯層、乙烯乙醇層、視情況及聚醯胺聚合物層，而提供針對燃料滲透之有效屏障，及減少化學物從管路被沖出到燃料中。

The invention provides a multi-layer, flexible tubular article useful in fuel line applications comprising a thermoplastic polyurethane layer, an ethylene vinyl alcohol layer, and, optionally, a polyamide polymer layer to provide an effective barrier against fuel permeation and to reduce washout of chemicals from the tube into the fuel.

指定代表圖：



第2圖

符號簡單說明：

2 . . . 多層管狀的物
品

10 . . . 第一 TPU 層

12 . . . 聚醯胺(耐
綸)層

14 . . . 第二 TPU 層

16 . . . 一層 EVOH

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於燃料管線應用之多層柔性管狀的物品

MULTI-LAYER, FLEXIBLE TUBULAR ARTICLE FOR FUEL LINE APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】本發明關於多層管路、及用於製造此多層管路之組成物。

【先前技術】

【0002】多層或積層橡膠管路經常被用於汽車燃料進料管線及類似裝置之燃料運輸。此種燃料管路之一個議題為一些烴燃料可作用為將化學化合物從燃料管路滲濾之溶劑。另外，為了符合漸趨嚴格的排放物規定，多層燃料管路成為標準，且將新穎材料加入燃料管路以提供針對烴免於釋放到環境中的較佳屏障。某些新穎材料包括氟聚合物，然而在一些情形，氟聚合物伴隨環境顧慮。這些改良屏障材料的另一議題為其通常硬且無法對所有的應用提供所需柔性。因此，現在希望提供一種柔性燃料管路，其限制化學物從管路被沖出到燃料中，且提供針對烴排放之適當屏障。另外，柔性燃料管路無氟聚合物為有利的。

【發明內容】

【0003】在一具體實施例中，本發明提供一種可用於

運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含(a)熱塑性聚胺基甲酸酯層，(b)乙烯乙烯醇層，視情況及(c)聚醯胺聚合物層。在另一具體實施例中，本發明提供一種可用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含(a)熱塑性聚胺基甲酸酯層，(b)乙烯乙烯醇層，及(c)聚醯胺聚合物層。

【0004】用於熱塑性聚胺基甲酸酯層之熱塑性聚胺基甲酸酯組成物包含多異氰酸酯、多醇中間物成分、視情況及鏈延長劑成分的反應產物。該多醇中間物成分可選自聚酯、聚醚、聚己內酯、及其他已知的多醇中間物。在本發明之一具體實施例中，該熱塑性聚胺基甲酸酯組成物包含 25 重量百分比或以上的多醇中間物成分，且根據 ASTM D790 所測量的撓曲模數為 50,000 psi 或以下。

【圖式簡單說明】

第 1 圖描述多層管狀的物品 1；及

第 2 圖描述多層管狀的物品 2。

【實施方式】

【0005】本發明提供一種可用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含(a)熱塑性聚胺基甲酸酯層，(b)乙烯乙烯醇層，視情況及(c)聚醯胺聚合物層。在一些具體實施例中，該聚醯胺聚合物層為必要的而非選用。在管路層之間無需額外的黏著層(亦稱為「連結層」)而將該多層柔性管狀的物品之多層共擠壓或將一層擠壓於其他層之上。各用於製造本發明之層之組成物為眾所周知的，但是以下更詳細說明關於各組成物的額外特徵。

熱塑性聚胺基甲酸酯

【0006】熱塑性聚胺基甲酸酯通常為多異氰酸酯成分、多醇中間物成分、視情況及鏈延長劑成分的反應產物。

【0007】所屬技術領域者已知的任何多異氰酸酯均可被用於製造可用於本發明之 TPU 組成物。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分包括一種或以上的二異氰酸酯，其可選自芳香族二異氰酸酯或脂肪族二異氰酸酯或其組合。可使用的多異氰酸酯之實例包括但不限於芳香族二異氰酸酯，如 4,4'-亞甲基貳(苯基異氰酸酯)(MDI)、間二甲苯二異氰酸酯(XDI)、伸苯基-1,4-二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯伸苯基二異氰酸酯(TODI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、與甲苯二異氰酸酯(TDI)；及脂肪族二異氰酸酯，如異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、1,6-亞己基二異氰酸酯(HDI)、1,4-環己基二異氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯(LDI)、1,4-丁烷二異氰酸酯(BDI)、亞戊基二異氰酸酯(PDI)、與二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(H12MDI)。其可使用二種或以上的多異氰酸酯的混合物。

【0008】如所屬技術領域者所了解，用於製造可用於本發明之 TPU 組成物的異氰酸酯依最終複合積層體結構的所欲性質而定。

【0009】可用於本發明之 TPU 組成物亦使用多醇中間物成分製造。該多醇中間物包括聚醚多醇、聚酯多醇、聚碳酸酯多醇、聚矽氧烷多醇、及其組合。

【0010】合適的羥基封端聚酯中間物包括數量平均分子量(M_n)為約 300 至約 10,000、約 400 至約 5,000、或約 500 至約 4,000 之線形聚酯。該分子量係化驗終端官能基而測定，且有關數量平均分子量。該聚酯中間物可藉以下製造：(1)一種或以上的二醇與一種或以上的二羧酸或酐的酯化反應，或(2)轉酯化反應，即一種或以上的二醇與二羧酸之酯的反應。通常超過 1 莫耳之二醇對酸的莫耳比例較佳，以得到具有佔大多數的終端羥基之線形鏈。合適的聚酯中間物亦包括各種內酯，如一般由 ϵ -己內酯與二官能基引發劑(如二乙二醇)製造的聚己內酯。所欲聚酯之二羧酸可為脂肪族、環脂肪族、芳香族、或其組合。合適的二羧酸，其可單獨或以混合物使用，通常具有總共 4 至 15 個碳原子且包括：丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、環己烷二羧酸等。亦可使用以上二羧酸之酐，如苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐等。較佳為己二酸。反應以形成所欲聚酯中間物之二醇可為脂肪族、芳香族、或其組合，包括以上鏈延長劑部分所述的任何二醇，且具有總共 2 至 20 或 2 至 12 個碳原子。合適的實例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、及其混合物。

【0011】在一些具體實施例中，可使用二聚物脂肪酸製備可用於製造可用於本發明之 TPU 組成物的聚酯多

醇。可用以製備聚酯多醇之二聚物脂肪酸的實例包括由 Croda 市售的 Priplast™ 聚酯二醇/多醇、及由 Oleon 市售的 Radia® 聚酯二醇。

【0012】該 TPU 組成物之多醇成分亦可包含一種或以上的聚己內酯聚酯多醇。可用於在此揭述的技術之聚己內酯聚酯多醇包括衍生自己內酯單體之聚酯二醇。該聚己內酯聚酯多醇係以一級羥基封端。合適的聚己內酯聚酯多醇可由 ϵ -己內酯與二官能基引發劑(如二乙二醇、1,4-丁二醇、或任何在此所列的其他二醇(glycol)及/或二醇(diols))製造。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多醇為衍生自己內酯單體之線形聚酯二醇。

【0013】可使用的實例包括 CAPA™ 2202A，數量平均分子量(Mn)為 2,000 之線形聚酯二醇；及 CAPA™ 2302A，Mn 為 3,000 之線形聚酯二醇，其均由 Perstorp Polyols Inc. 市售。這些材料亦可揭述為己內酯(2-oxepanone)與 1,4-丁二醇的聚合物。

【0014】該聚己內酯聚酯多醇可由己內酯(2-oxepanone)與二醇製備，其中二醇可為 1,4-丁二醇、二乙二醇、單乙二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、或其任何組合。在一些具體實施例中，用以製備聚己內酯聚酯多醇之二醇為線形。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多醇係由 1,4-丁二醇製備。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多醇之數量平均分子量為 300 至 10,000、或 400 至 5,000、或 400 至 4,000、或甚至 1,000 至 4,000。

【0015】可用於製造本發明之 TPU 組成物的羥基封端聚醚中間物包括衍生自具有總共 2 至 15 個碳原子之二醇或多醇，在一些具體實施例中為以包含具有 2 至 6 個碳原子之環氧烷(一般為環氧乙烷或環氧丙烷或其混合物)之醚反應之烷基二醇或二醇的聚醚多醇。例如羥基官能基聚醚可藉由首先將丙二醇以環氧丙烷反應，繼而以環氧乙烷反應而製造。由環氧乙烷生成的一級羥基比二級羥基更具反應性，因此較佳。市售聚醚多醇包括經乙二醇反應的包含環氧乙烷之聚(乙二醇)、經丙二醇反應的包含環氧丙烷之聚(丙二醇)、經四氫呋喃反應的包含水之聚(四亞甲醚二醇)(亦稱為聚合的四氫呋喃，且常稱為 PTMEG)。合適的聚醚多醇亦包括環氧烷之聚醯胺加成物，且可包括例如包含乙二胺與環氧丙烷的反應產物之乙二胺加成物、包含二伸乙三胺與環氧丙烷的反應產物之二伸乙三胺加成物、及類似的聚醯胺型聚醚多醇。共聚醚亦可用於本發明所揭述的組成物。典型共聚醚包括 THF 與環氧乙烷、或 THF 與環氧丙烷的反應產物。其為得自 BASF 之嵌段共聚物 PolyTHF® B、及無規共聚物 PolyTHF® R。各種聚醚中間物通常具有化驗終端官能基而測定之數量平均分子量(M_n)，該平均分子量大於約 500，如約 500 至約 10,000、約 500 至約 5,000、或約 700 至約 3,000。在一些具體實施例中，該聚醚中間物包括二種或以上的分子量不同的聚醚的摻合物，如 2,000 M_n 與 1,000 M_n PTMEG 的摻合物。

【0016】可用於製備本發明之 TPU 組成物的羥基終

端聚碳酸酯包括將二醇以碳酸酯反應而製備者。美國專利第 4,131,731 號因其揭示羥基封端聚碳酸酯及其製備而納入此處作為參考。此聚碳酸酯為線形，且具有終端羥基而本質上排除其他終端基。必要反應物為二醇及碳酸酯。合適的二醇選自含有 4 至 40、及/或甚至 4 至 12 個碳原子之環脂肪族及脂肪族二醇，及每分子含有 2 至 20 個烷氧基且各烷氧基含有 2 至 4 個碳原子之聚氧伸烷二醇。合適的二醇包括含有 4 至 12 個碳原子之脂肪族二醇，如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,10-癸二醇、氫化二亞麻基二醇、氫化二油基二醇、3-甲基-1,5-戊二醇；及環脂肪族二醇，如 1,3-環己二醇、1,4-二羥甲基環己烷、1,4-環己二醇、1,3-二羥甲基環己烷、1,4-內亞甲基-2-羥基-5-羥甲基環己烷，及聚伸烷二醇。依最終產物之所欲性質而定，用於該反應之二醇可為單一的二醇或二醇混合物。以羥基封端之聚碳酸酯中間物通常為所屬技術領域及文獻已知者。合適的碳酸酯選自由 5 至 7 員環所構成的碳酸伸烷酯。適合在此使用的碳酸酯包括碳酸伸乙酯、碳酸三亞甲酯、碳酸四亞甲酯、碳酸 1,2-伸丙酯、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸 2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸乙酯、碳酸 1,3-伸戊酯、碳酸 1,4-伸戊酯、碳酸 2,3-伸戊酯、與碳酸 2,4-伸戊酯。在此亦適合為碳酸二烷酯、環脂肪族碳酸酯、與碳酸二芳酯。碳酸二烷酯之各烷基可含有 2 至 5 個碳原子，且其指定實例為碳酸二乙酯與碳酸二丙酯。環脂肪族碳酸酯，尤其是二環脂肪族碳酸酯，可

在各環狀結構中含有 4 至 7 個碳原子，且可有一或二個此種結構。當其一基為環脂肪族時，另一可為烷基或芳基。另一方面，如果其一基為芳基，則另一可為烷基或環脂肪族。合適的碳酸二芳酯(各芳基可含有 6 至 20 個碳原子)之實例為碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、與碳酸二萘酯。

【0017】在一些具體實施例中，該多醇中間物亦可包括遠螯聚醯胺多醇。合適的聚醯胺寡聚物，包括遠螯聚醯胺多醇，未過度限制且包括低分子量聚醯胺寡聚物、及在主幹結構中包括 N-烷化醯胺基之遠螯聚醯胺(包括共聚物)。遠螯聚合物為含有 2 個反應性端基之巨分子。胺封端聚醯胺寡聚物可在本發明所揭示的技術中作為多醇。術語聚醯胺寡聚物表示具有二個或以上的醯胺鍵聯之寡聚物，或者有時會指定醯胺鍵聯之量。聚醯胺寡聚物之一子集為遠螯聚醯胺。遠螯聚醯胺為具有高百分比或指定百分比之 2 個化學型式相同的官能基之聚醯胺寡聚物，例如 2 個終端胺基(即一級、二級、或混合物)、2 個終端羧基、2 個終端羥基(仍為一級、二級、或混合物)、或 2 個終端異氰酸基(即脂肪族、芳香族、或混合物)。可符合遠螯定義之二官能基百分比之範圍包括至少 70、80、90、或 95 莫耳百分比之寡聚物為二官能基，而非更多或更少的官能基。反應性胺封端遠螯聚醯胺為其中終端基均為胺型(一級或二級、及其混合物，即排除三級胺基)之遠螯聚醯胺寡聚物。

【0018】在一具體實施例中，遠螯寡聚物或遠螯聚醯

胺具有以布氏(Brookfield)圓碟黏度計在 70℃ 及圓碟以 5 rpm 旋轉而測量為小於 100,000 cps，在 70℃ 為小於 15,000 或 10,000 cps，在 60 或 50℃ 為小於 100,000 cps，在 60℃ 為小於 15,000 或 10,000 cps，或在 50℃ 為小於 15,000 或 10,000 cps 之黏度。這些黏度為無溶劑或塑化劑之純遠螯預聚物或聚醯胺寡聚物之黏度。在一些具體實施例中可將遠螯聚醯胺以溶劑稀釋而得到這些範圍之黏度。

【0019】在一些具體實施例中，該聚醯胺寡聚物為分子量小於 20,000 克/莫耳，例如經常為小於 10,000、5,000、2,500、或 2,000 克/莫耳，每個寡聚物具有二個或以上的醯胺鍵聯之物種。該遠螯聚醯胺具有偏好與聚醯胺寡聚物相同的分子量。多種聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺可經縮合反應鍵聯而形成聚合物，其通常大於 100,000 克/莫耳。

【0020】通常醯胺鍵聯係由羧酸基與胺基的反應、或內醯胺的開環聚合(例如將環結構中的醯胺鍵聯轉化成聚合物中的醯胺鍵聯)所形成。在一具體實施例中，單體之大部分胺基為二級胺基，或者內醯胺之氮為三級醯胺基。當胺基與羧酸反應形成醯胺時，二級胺基形成三級醯胺基。為了本發明之目的，醯胺之羰基(如在內醯胺中)視為衍生自羧酸基。內醯胺之醯胺鍵聯係由胺基羧酸之羰基與同一胺基羧酸之胺基的反應形成。在一具體實施例中，希望小於 20、10、或 5 莫耳百分比之用以製造聚醯胺之單體可具有能聚合 3 個或以上的醯胺鍵聯之官能

性。

【0021】如果用以形成這些鍵聯之額外單體有助於聚合物之意圖用途，則本發明之聚醯胺寡聚物及遠螯聚醯胺可含有少量的酯鍵聯、醚鍵聯、胺基甲酸酯鍵聯、脲鍵聯等。

【0022】如前所示，許多個醯胺形成單體製造每個重複單元平均 1 個醯胺鍵聯。其包括彼此反應之二酸與二胺、胺基羧酸、及內醯胺。這些單體在與同組的其他單體反應時，亦在所形成的重複單元兩端製造醯胺鍵聯。因此使用醯胺鍵聯百分比、及得自醯胺形成單體之重複單元的莫耳百分比與重量百分比。醯胺形成單體用以表示在正常醯胺形成縮合鍵聯反應中，形成每個重複單元之平均一個醯胺鍵聯之單體。

【0023】在一具體實施例中，連接烴型鍵聯之含雜原子鍵聯總數的至少 10 莫耳百分比、或至少 25、45、或 50、及/或甚至至少 60、70、80、90、或 95 莫耳百分比，特徵為醯胺鍵聯。雜原子鍵聯為如醯胺、酯、胺基甲酸酯、脲、醚鍵聯之鍵聯，其中一個雜原子連接通常特徵為烴(或具有碳對碳鍵，如烴鍵聯)之寡聚物或聚合物的二部分。聚醯胺中的醯胺鍵聯量增加，則聚醯胺中得自醯胺形成單體之重複單元量增加。在一具體實施例中，至少 25 重量百分比、或至少 30、40、50、或甚至至少 60、70、80、90、或 95 重量百分比之聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺為得自醯胺形成單體之重複單元，亦證實為在重複單元兩端形成醯胺鍵聯之單體。此單體包括內醯

胺、胺基羧酸、二羧酸、與二胺。在一具體實施例中，聚醯胺寡聚物或遠螯多胺中至少 50、65、75、76、80、90、或 95 莫耳百分比之醯胺鍵聯為三級醯胺鍵聯。

【0024】醯胺鍵聯總數之三級醯胺鍵聯百分比係由以下方程式計算：

$$\text{三級醯胺鍵聯百分比} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tertN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

其中： n 為單體數量；指數 i 表示特定單體； w_{tertN} 為在聚合中形成三級醯胺鍵聯或為其一部分之單體中的平均氮原子數量（註：端基形成胺在聚合期間不形成醯胺基，且將其量從 w_{tertN} 扣除）； w_{totalN} 為在聚合中形成三級醯胺鍵聯或為其一部分之單體中的平均氮原子數量（註：端基形成胺在聚合期間不形成醯胺基，且將其量從 w_{totalN} 扣除）；及 n_i 為指數 i 之單體的莫耳數。

【0025】所有含雜原子鍵聯（連接烴鍵聯）總數之醯胺鍵聯百分比係由以下方程式計算：

$$\text{醯胺鍵聯百分比} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

其中： w_{totalS} 為單體中含雜原子鍵聯（連接烴鍵聯）的平均數量、與在聚醯胺聚合期間由該單體以帶有羧酸之單體反應而形成的含雜原子鍵聯（連接烴鍵聯）數量之和；且所有的其他變數均如以上所定義。在此使用的術語「烴鍵聯」僅為由重複單元中的連續碳對碳鍵（即無雜原子，如氮或氧）所形成的各重複單元之烴部分。此烴基部分為環氧乙烷或環氧丙烷的伸乙基或伸丙基部分、十二基內醯胺的十一基部分、乙二胺的伸乙基部分、及己

二酸之 $(\text{CH}_2)_4$ (伸丁基)。

【0026】 在一些具體實施例中，醯胺或三級醯胺形成單體包括二羧酸、二胺、胺基羧酸、與內醯胺。合適的二羧酸為其中二羧酸之伸烷基部分為 2 至 36 個碳原子之環狀、線形、或分支(視情況包括芳香族基)伸烷基，其視情況在二酸之每 3 或 10 個碳原子包括至多 1 個雜原子，更佳為 4 至 36 個碳原子(該二酸包括比伸烷基部分多 2 個碳原子)。其包括二聚物脂肪酸、氫化二聚物酸、癸二酸等。

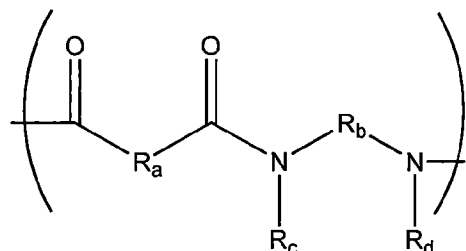
【0027】 合適的二胺包括具有至多 60 個碳原子，視情況在二胺之每 3 或 10 個碳原子包括 1 個雜原子(除了兩個氮原子之外)，且視情況包括各種環狀、芳香族、或雜環基者，其條件為胺基之一或兩者為二級胺。

【0028】 此二胺包括得自 Albermarle 之 Ethacure™ 90(推測為 N,N'-貳(1,2,2-三甲基丙基)-1,6-己二胺)；得自 Dorf Ketal 之 Clearlink™ 1000、或得自 Huntsman 之 Jefflink™ 754；N-甲胺基乙醇；二羥基封端、羥基與胺封端、或二胺封端聚(環氧烷)，其中伸烷基具有 2 至 4 個碳原子，且分子量為約 40 或 100 至 2,000；N,N'-二異丙基-1,6-己二胺；N,N'-二(第二丁基)伸苯二胺；哌咩；高哌咩；及甲基哌咩。

【0029】 合適的內醯胺包括其中有 4 至 12 個碳原子之直鏈或分支伸烷基段，使得內醯胺之氮無取代基之環結構具有總共 5 至 13 個碳原子(當包括羰基時)，及內醯胺(如果內醯胺為三級醯胺)之氮上的取代基為 1 至 8 個碳

原子之烷基，且希望為 1 至 4 個碳原子之烷基。十二基內醯胺、經烷基取代十二基內醯胺、己內醯胺、經烷基取代己內醯胺、及具有更大伸烷基之其他內醯胺為較佳內醯胺，因為其提供 T_g 值較低之重複單元。胺基羧酸具有與內醯胺相同的碳原子數量。在一些具體實施例中，胺基羧酸之胺與羧酸基之間的線形或分支伸烷基中的碳原子數量為 4 至 12 個，且胺基(若為二級胺基)之氮的取代基為 1 至 8 個碳原子、或是 1 或 2 至 4 個碳原子之烷基。

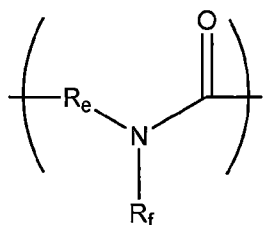
【0030】在一具體實施例中，希望至少 50 重量百分比、或至少 60、70、80、或 90 重量百分比之該聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺包含得自重複單元結構如下的二酸及二胺之重複單元：



其中： R_a 為二羧酸之伸烷基部分，且為 2 至 36 個碳原子之環狀、線形或分支(視情況包括芳香族基)伸烷基，其視情況在二酸之每 3 或 10 個碳原子包括至多 1 個雜原子，更佳為 4 至 36 個碳原子(該二酸包括比伸烷基部分多 2 個碳原子)；及 R_b 為直接鍵，或 2 至 36 或 60 個碳原子，且更佳為 2 或 4 至 12 個碳原子之線形或分支(視情況為或包括環狀、雜環、或芳香族部分)伸烷基(視情況每 10 個碳原子含有 1 或 3 個雜原子)，及 R_c 與 R_d

分別為 1 至 8 個碳原子，更佳為 1 或 2 至 4 個碳原子之線形或分支烷基，或者 R_c 與 R_d 連接在一起而形成 1 至 8 個碳原子之單一線形或分支伸烷基，或者視情況 R_c 與 R_d 之一在一碳原子處連接 R_b ，更希望 R_c 與 R_d 為 1 或 2 至 4 個碳原子之烷基。

【0031】在一具體實施例中，希望至少 50 重量百分比、或至少 60、70、80、或 90 重量百分比之該聚醯胺寡聚物或遠螯聚醯胺包含得自結構如下的內醯胺或胺基羧酸之重複單元：



依引發劑型式而定，衍生自內醯胺或胺基羧酸之寡聚物中的重複單元可為各種定向，其中各 R_e 獨立為 4 至 12 個碳原子之線形或分支伸烷基，及各 R_f 獨立為 1 至 8，更希望為 1 或 2 至 4 個碳原子之線形或分支烷基。

【0032】在一些具體實施例中，該遠螯聚醯胺多醇包括具有以下者：(i)聚合以重複單元與末端官能基(選自羧基或一級或二級胺)之間的鍵聯連接的單體而衍生之重複單元，其中至少 70 莫耳百分比之遠螯聚醯胺具有恰好 2 個官能基型式相同的末端官能基(選自由胺或羧酸端基所組成的群組)；(ii)包含至少兩個特徵為將胺以羧基反應而衍生之醯胺鍵聯之聚醯胺段，且該聚醯胺段包含聚合二個或以上的選自內醯胺、胺基羧酸、二羧酸、與二胺之單體而衍生之重複單元；(iii)其中連接烴型鍵聯之

含雜原子鍵聯總數的至少 10%特徵為醯胺鍵聯；及(iv) 其中該醯胺鍵聯之至少 25%特徵為三級醯胺鍵聯。

【0033】可用於本發明之 TPU 組成物可視情況使用鏈延長劑成分而製造。鏈延長劑包括二醇、二胺、及其組合。

【0034】合適的鏈延長劑包括相當小的多羥基化合物，例如具有 2 至 20、或 2 至 12、或 2 至 10 個碳原子之低碳脂肪族或短鏈二醇。合適的實例包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、十二碳二醇、1,4-環己烷二甲醇(CHDM)、2,2-貳[4-(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、己二醇、庚二醇、壬二醇、十二碳二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、六亞甲二胺、與羥乙基間苯二酚(HER)等、及其混合物。在一些具體實施例中，該鏈延長劑包括 BDO、HDO、3-甲基-1,5-戊二醇、或其組合。在一些具體實施例中，該鏈延長劑包含 BDO。其可使用其他的二醇，如芳香族二醇，但是在一些具體實施例中，在此揭述的 TPU 本質上無或甚至完全無此材料。

【0035】爲了製備可用於本發明之 TPU 組成物，可將 3 種反應物(多醇中間物、二異氰酸酯、與鏈延長劑)一起反應。任何反應該 3 種反應物之已知方法均可用以製造該 TPU。在一具體實施例中，該方法稱爲「單次」方法，其中將全部 3 種反應物加入擠製反應器中及反應。二異氰酸酯當量對含羥基成分(即多醇中間物與鏈延長劑二

醇)總當量可為約 0.95 至約 1.10、或約 0.96 至約 1.02、及甚至約 0.97 至約 1.005。利用胺基甲酸酯觸媒的反應溫度可為約 175 至約 245℃，及在另一具體實施例為 180 至 220℃。

【0036】在另一具體實施例中，該 TPU 亦可利用預聚物方法製備。在預聚物途徑中，將多醇中間物以通常為當量過量之一種或以上的二異氰酸酯反應，而形成其中具有自由或未反應二異氰酸酯的預聚物溶液。該反應通常在約 80 至約 220℃、或約 150 至約 200℃ 的溫度，在合適的胺基甲酸酯觸媒存在下進行。繼而加入當量通常等於異氰酸端基及任何自由或未反應二異氰酸酯化合物之上示鏈延長劑。全部二異氰酸酯對多醇中間物與鏈延長劑之總當量的總當量比例因此為約 0.95 至約 1.10、或約 0.96 至約 1.02、及甚至約 0.97 至約 1.05。鏈延長反應溫度通常為約 180℃ 至約 250℃、或約 200℃ 至約 240℃。一般而言，該預聚物途徑可在任何習知裝置(包括擠壓器)中進行。在此具體實施例中，在擠壓器之第一部分中將多醇中間物以當量過量的二異氰酸酯反應而形成預聚物溶液，繼而在下游部分添加鏈延長劑且與預聚物溶液反應。其可利用任何習知擠壓器，包括裝有長度對直徑比例為至少 20，及在一些具體實施例為至少 25 之屏障螺桿的擠壓器。

【0037】在一具體實施例中，將成分以在其進料端與其模端之間具有多個加熱區及多個進料口之單或雙螺桿擠壓器中混合。該成分可在一個或以上的進料口加入，

且離開擠壓器模端之生成 TPU 組成物可被粒化。

【0038】如上所示依照習知步驟及方法之各種聚胺基甲酸酯之製備通常可利用任何形式的聚胺基甲酸酯，各種量之其指定成分、各種反應物比例、處理溫度、其觸媒量、聚合設備(如各型擠壓器)等均為普遍習知，且為所屬技術領域及文獻已知者。

【0039】在本發明之一些具體實施例中，該 TPU 可藉由在「單次」聚合方法中將成分一起反應而製造，其中將全部成分，包括反應物，一起同時或實質上同時加入經加熱的擠壓器，及反應形成 TPU。在其他具體實施例中，該 TPU 可藉由首先將多異氰酸酯成分以一部分多醇成分反應形成預聚物，然後將該預聚物以其餘反應物反應生成 TPU 以完成反應而製造。

【0040】在聚合反應期間可有一種或以上的聚合觸媒。通常任何習知觸媒均可用於將二異氰酸酯以多醇中間物或鏈延長劑反應。合適的觸媒(尤其是加速二異氰酸酯之 NCO 基與多醇及鏈延長劑之羥基之間的反應)之實例為先行技藝已知的習知三級胺，例如三乙胺、二甲基環己胺、N-甲基嗎啉、N,N'-二甲基哌啶、2-(二甲胺基乙氧基)乙醇、二氮雙環[2.2.2]辛烷等，及尤其是有機金屬化合物，如鈦酸酯、鐵化合物(例如乙醯丙酮酸鐵)、錫化合物(例如二乙酸亞錫、二辛酸亞錫、二月桂酸亞錫)、或脂肪族羧酸之二烷基錫鹽(例如二乙酸二丁錫、二月桂酸二丁錫)等，或鉍化合物(例如庚酸鉍、月桂酸鉍等)。觸媒使用量通常為每 100 重量份之多羥基化合物

(b)為 0.0001 至 0.1 重量份。

【0041】在一具體實施例中，根據 ASTM D790 所測量，用於本發明之多層柔性燃料管路的 TPU 組成物之撓曲模數為 50,000 psi 或以下。

【0042】在本發明之一具體實施例中，該 TPU 組成物包含二異氰酸酯成分、多醇中間物成分、視情況及鏈延長劑成分的反應產物，其中該多醇中間物成分構成反應混合物之至少 25 重量百分比，或者構成超過反應混合物之 25 重量百分比。

乙烯乙烯醇(*Ethylene Vinyl Alcohol*)

【0043】乙烯乙烯醇(“EVOH”)通常藉由共聚合約 20 至 60 莫耳百分比，例如約 25 至 50 莫耳百分比之乙烯，與約 40 至 80 莫耳百分比，例如 50 至 75 莫耳百分比之乙酸乙烯酯，繼而水解或醇解而製造。衍生自乙酸乙烯酯大於約 80 莫耳百分比之共聚物的 EVOH 趨於難以擠壓，而乙酸乙烯酯小於約 40 莫耳百分比者通常不提供良好的屏障性質。

【0044】乙烯/乙酸乙烯酯共聚物可在觸媒存在下被水解或醇解，如甲氧鈉或氫氧化鈉，直到得到轉化成乙烯乙烯醇聚合物之所欲轉化(皂化)量。

【0045】EVOH 亦可包括不改變共聚物的固有性質之少量的選用共單體，如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、或 4-甲基戊烯-1—按全部共聚物計通常為最高約 5 莫耳百分比。EVOH 熔點較佳為在約 150°C 至 190°C 之範圍。在 210°C 使用 2160 克的重量，EVOH 熔化流動指數通常為

約 0.5 至 30 克/10 分鐘。

聚醯胺聚合物

【0046】可用於本發明之聚醯胺聚合物亦在市面上稱為耐綸。這些聚合物通常為任何長鏈合成聚合醯胺或超聚醯胺，其具有重複醯胺基作為主聚合物鏈的積成部分 (integral part)。本質上，這些聚醯胺有兩種型式，由二胺與二酸製成者、及藉 ω -胺基酸 (如 ω -胺基十一酸) 的自我縮合而製造者。正規耐綸係由六亞甲二胺與己二酸製造，且可依照本發明而使用。類似的聚醯胺由六亞甲二胺與癸二酸製造。又另一種聚醯胺由 η -己內醯胺製造，其如同 η -胺基己酸藉自我縮合機構而反應。

【0047】可用於本發明之聚醯胺包括耐綸 6 (聚己內醯胺)、耐綸 11 (聚十一碳內醯胺)、及/或耐綸 12 (聚十二碳內醯胺)。

【0048】如上所述，本發明提供可用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含 (a) 熱塑性聚胺基甲酸酯層，(b) 乙烯乙烯醇層，視情況及 (c) 聚醯胺聚合物層。在另一具體實施例中，本發明提供一種可用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含 (a) 熱塑性聚胺基甲酸酯層，(b) 乙烯乙烯醇層，及 (c) 聚醯胺聚合物層。

【0049】現在轉到圖式，其顯示該多層柔性管狀的物品之例示性構造。第 1 圖及第 2 圖均描述多層管狀的物品 (1, 2)。在二具體實施例中，該多層管狀的物品均包含第一 TPU 層 10，其為管子內層 (直接接觸燃料)。第 1 圖

之具體實施例包括聚醯胺(耐綸)層 12 作為緊接 TPU 層 10 之第二層。具體實施例 1 中的次一層為第二 TPU 層 14，繼而為一層 EVOH 16。在 EVOH 層上方包括另一層 TPU 18 及聚醯胺(耐綸)20。應注意，這些層均以 TPU 層 10、15、與 18 黏附在一起而未使用分別的黏著劑或連結層。第 2 圖之具體實施例描述不同的層排列。在此具體實施例中，EVOH 層 16 被置於緊接第一 TPU 層 10，繼而為第二 TPU 層 14、及聚醯胺(耐綸)層 12。

【0050】本發明之物品可藉所屬技術領域者已知的任何方法製造。在一具體實施例中，將該熱塑性聚胺基甲酸酯層、EVOH 層、聚醯胺層、及在聚醯胺與 EVOH 層之間的一層或以上的額外中間熱塑性聚胺基甲酸酯層共擠壓。共擠壓方法在所屬技術領域為已知的。例如共擠壓設備及方法揭述於美國專利第 4,182,603 與 5,641,445 號。

【0051】應注意，本發明不限於圖式所示的例示性構造。TPU、EVOH、視情況及聚醯胺(耐綸)的任何組態均可依最終用途應用而使用。在一具體實施例中，為了避免化學物從燃料管路被不欲沖出或瀝濾到燃料中，以該 TPU 層為內部(接觸燃料)層。

【0052】在任何上述具體實施例中，該熱塑性聚胺基甲酸酯層包含多異氰酸酯成分、多醇中間物成分、視情況及鏈延長劑成分的反應產物。在一具體實施例中，該多醇中間物包含聚醚多醇，例如 PTMEG。在另一具體實施例中，該多醇中間物包含聚酯多醇，例如丁二醇與癸

二酸的反應產物(丁二醇癸二酸酯)。在另一具體實施例中，該多醇中間物包含聚己內酯多醇。在多 TPU 層之一具體實施例中，依管路之指定應用或用途的要求而定，各層可為相同或不同。例如在一具體實施例中，內部 TPU 層(例如第 1 圖及第 2 圖之 10)可包含聚酯多醇，如丁二醇癸二酸酯，而一層或以上的外部 TPU 層(例如第 1 圖及第 2 圖之 14 及 18)可包含聚醚或聚己內酯多醇。

【0053】另外，在上述多層柔性管狀的物品之任何具體實施例中，該 TPU 層具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 或以下之撓曲模數。

【0054】此外，在上述多層柔性管狀的物品之任何具體實施例中，該 TPU 組成物可包含 25 重量百分比或以上的多醇中間物成分。據信 TPU 組成物中的此多醇含量提供燃料管線應用所需的撓性。

【0055】另外，在本發明之一具體實施例中，該多層柔性管狀的物品無或實質上無氟聚合物。

【0056】本發明之多層柔性管狀的物品特別適合用於燃料管線應用，包括液態及氣態燃料管線應用。該多層柔性管狀的物品亦可用於燃料容納系統。尤其是該管子可用於包含引擎及燃料管線之汽車系統，其中該燃料管線包含在此所述的多層管狀的物品。

【0057】考量該多層柔性管狀的物品之可能應用，本發明亦包括一種減少燃料管路的化學物沖出之方法。該方法包括提供一種多層柔性管狀的物品，其包含(a)熱塑性聚胺基甲酸酯內層，(b)至少一聚醯胺聚合物層，及(c)

至少一 EVOH 層，其中該至少一聚醯胺聚合物層及至少一 EVOH 層被擠壓在該內層上。該多層管子亦在該聚醯胺與 EVOH 層之間包含一層或以上的額外熱塑性聚胺基甲酸酯層。在此方法之一具體實施例中，該多層管狀的物品之內層包含熱塑性聚胺基甲酸酯材料，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯材料由以下的反應產物組成：(i)二異氰酸酯成分，(ii)至少 25 重量百分比之多醇中間物成分，視情況及(iii)鏈延長劑成分，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 或以下之撓曲模數。在此方法中，該多多醇中間物可為包含丁二醇與癸二酸的反應產物之聚酯多醇。

【0058】本發明亦包括一種柔性多層管狀的物品之用途，該管狀的物品包含(a)內層，其中該內層包含熱塑性聚胺基甲酸酯材料，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯材料由以下的反應產物組成：(i)二異氰酸酯成分，(ii)多醇成分，視情況及(iii)鏈延長劑二醇；及(b)外層，其中為了減少引擎中揮發性烴系燃料的化學物沖出，該外層包含聚醯胺聚合物層及/或 EVOH 層。在一具體實施例中，該多層管子包括聚醯胺聚合物層及 EVOH 層，且其間為中間熱塑性聚胺基甲酸酯層。用於該多層結構之熱塑性聚胺基甲酸酯組成物具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 或以下之撓曲模數。在一具體實施例中，該多醇成分包含聚酯多醇，其為丁二醇與癸二酸的反應產物。

【0059】除非另有指示，否則所有在此提供的分子量值均為重量平均分子量。除非另有指示，否則所有的分

子量值均藉 GPC 分析測定。

【0060】在此使用的連接術語「包含(comprising)」，其與「包括(including)」、「含有(containing)」、或「特徵為(characterized by)」同義，為包容性或開放式，且不排除額外的未陳述要素或方法步驟。然而，在此每次列舉「包含(comprising)」則意圖為該術語亦包含片語「本質上組成(consisting essentially of)」及「組成(consisting of)」作為替代性具體實施例，其中「組成」排除任何未指定的要素或步驟，及「本質上組成」可包括實際上不影響所考量的組成物或方法之本質或基本及新穎特徵之額外的未陳述要素或步驟。

【0061】雖然為了例證本發明之目的而顯示特定的代表性具體實施例及細節，但其中可進行各種變化及修改而不背離本發明之範圍對所屬技術領域者為明顯的。關於此點，本發明之範圍僅受以下的申請專利範圍限制。

【符號說明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 多層管狀的物品 |
| 2 | 多層管狀的物品 |
| 10 | 第一 TPU 層 |
| 12 | 聚醯胺(耐綸)層 |
| 14 | 第二 TPU 層 |
| 16 | EVOH 層 |
| 18 | 另一層 TPU 層 |
| 20 | 另一層聚醯胺(耐綸) |

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

用於燃料管線應用之多層柔性管狀的物品

MULTI-LAYER, FLEXIBLE TUBULAR ARTICLE FOR FUEL LINE APPLICATIONS

【中文】

本發明提供一種可用於燃料管線應用之多層柔性管狀的物品，其包含熱塑性聚胺基甲酸酯層、乙烯乙烯醇層、視情況及聚醯胺聚合物層，而提供針對燃料滲透之有效屏障，及減少化學物從管路被沖出到燃料中。

【英文】

The invention provides a multi-layer, flexible tubular article useful in fuel line applications comprising a thermoplastic polyurethane layer, an ethylene vinyl alcohol layer, and, optionally, a polyamide polymer layer to provide an effective barrier against fuel permeation and to reduce washout of chemicals from the tube into the fuel.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 2 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|----------|
| 2 | 多層管狀的物品 |
| 10 | 第一 TPU 層 |
| 12 | 聚醯胺(耐綸)層 |
| 14 | 第二 TPU 層 |
| 16 | 一層 EVOH |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

- 1.一種用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含：
 - (a) 熱塑性聚胺基甲酸酯層；
 - (b) 乙烯乙烯醇層；及
 - (c) 視情況，聚醯胺聚合物層。
- 2.如請求項 1 之物品，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 以下之撓曲模數。
- 3.如請求項 1 或 2 之物品，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯包含以下之產物：(i)二異氰酸酯成分，(ii)至少 25 重量百分比之多醇成分，視情況及(iii)鏈延長劑二醇。
- 4.如請求項 1 至 3 中任一項之物品，其中該多醇成分包含聚酯多醇，其包含丁二醇與癸二酸的反應產物。
- 5.如請求項 1 至 3 中任一項之物品，其中該多醇成分包含聚醚多醇、聚己內酯多醇、或聚矽氧烷多醇其中任何之一。
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之物品，其中該多層柔性管狀的物品之內層為熱塑性聚胺基甲酸酯層。
- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之物品，其中該物品實質上無氟聚合物。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之物品，其包含聚醯胺聚合物層。
- 9.如請求項 8 之物品，其在該聚醯胺聚合物層與該乙烯乙烯醇層之間包含一層以上的額外熱塑性聚胺基甲酸

酯層。

10.如請求項 8 之物品，其中將該熱塑性聚胺基甲酸酯層、該乙烯乙烯醇層、該聚醯胺層、及該一層以上的額外熱塑性聚胺基甲酸酯層進行共擠壓。

11.一種汽車，其包含燃料管線，其中該燃料管線包含如請求項 1 至 10 中任一項之多層柔性管狀的物品。

12.一種用於運輸揮發性烴燃料之多層柔性管狀的物品，其包含：

(a) 內層，其中該內層包含熱塑性聚胺基甲酸酯材料，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯材料由以下的反應產物所組成：(i)二異氰酸酯成分，(ii)多醇中間物成分，及視情況(iii)鏈延長劑成分，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 以下之撓曲模數；

(b) 至少一聚醯胺聚合物層；

(c) 至少一乙烯乙烯醇層；及

(d) 視情況，至少一額外熱塑性聚胺基甲酸酯層，其位在該聚醯胺聚合物層與該乙烯乙烯醇層之間。

13.如請求項 12 之物品，其中該多醇中間物成分包含聚酯多醇，其包含丁二醇與癸二酸的反應產物。

14.如請求項 12 之物品，其中該多醇中間物成分包含聚醚多醇。

15.如請求項 12 之物品，其中該多醇中間物成分包含聚己內酯多醇。

16.如請求項 12 之物品，其中該內層與該額外熱塑性聚

胺基甲酸酯層由不同的熱塑性聚胺基甲酸酯組成物所製成。

17.如請求項 12 之物品，其中該內層與該額外熱塑性聚胺基甲酸酯層由相同的熱塑性聚胺基甲酸酯組成物所製成。

18.一種減少燃料管路的化學物沖出之方法，其步驟包含：提供一種多層柔性管狀的物品，其包含(a)熱塑性聚胺基甲酸酯內層，(b)至少一聚醯胺聚合物層，及(c)至少一乙烯乙二醇層，其中該至少一聚醯胺聚合物層及該至少一乙烯乙二醇層被擠壓在該內層上。

19.如請求項 18 之方法，其中該內層包含熱塑性聚胺基甲酸酯材料，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯材料由以下的反應產物所組成：(i)二異氰酸酯成分，(ii)至少 25 重量百分比之多醇中間物成分，及視情況(iii)鏈延長劑成分，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 以下之撓曲模數。

20.一種柔性多層管狀的物品之用途，該管狀的物品包含(a)內層，其中該內層包含熱塑性聚胺基甲酸酯材料，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯材料由以下的反應產物所組成：(i)二異氰酸酯成分，(ii)聚酯多醇，其包含丁二醇與癸二酸的反應產物，及(iii)鏈延長劑二醇，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯具有根據 ASTM D790 所測量為 50,000 psi 以下之撓曲模數；及(b)外層，其中為了減少引擎中揮發性烴系燃料的化學物沖出，該外層包含聚醯胺聚合物層及/或乙烯乙二醇層。

