

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4108351号
(P4108351)

(45) 発行日 平成20年6月25日 (2008. 6. 25)

(24) 登録日 平成20年4月11日 (2008. 4. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 A

C O 8 F 214/18 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 D

C O 8 F 214/18

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-65565 (P2002-65565)	(73) 特許権者	392001645
(22) 出願日	平成14年3月11日 (2002. 3. 11)		オーシモン ト エス. ビー. エー.
(65) 公開番号	特開2002-307624 (P2002-307624A)		A U S I M O N T S O C I E T A P E
(43) 公開日	平成14年10月23日 (2002. 10. 23)		R A Z I O N I
審査請求日	平成17年1月28日 (2005. 1. 28)		イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ
(31) 優先権主張番号	MI2001A000525		リリオ ボッシ 3
(32) 優先日	平成13年3月13日 (2001. 3. 13)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		弁理士 野河 信太郎
(31) 優先権主張番号	MI2001A001152	(72) 発明者	ジュリオ エー. アブスレーメ
(32) 優先日	平成13年5月31日 (2001. 5. 31)		イタリア、ヴァレセ、21047 サロー
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		ノ、ヴィア ペルガモ 5
		(72) 発明者	クラウディア マンゾーニ
			イタリア、40100 ボローニャ、ヴィ
			ア デッラ バルカ 21/4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドおよびフッ素化コポリマーの多層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) クロロトリフルオロエチレンおよび／またはテトラフルオロエチレンならびに式：
 $CH_2=CH-CO-O-R_2$ (a)

(式中、 R_2 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの1～20の炭素原子の水素化ラジカルまたはHであり、 R_2 は任意にC1、O、Nおよび／または-OH、-COOH、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される1以上の官能基を含む；

(a)のモノマー量はエチレンならびにクロロトリフルオロエチレンおよび／またはテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、0.01～15モル%の範囲である)のアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層、および

B) 40～300 $\mu\text{eq/g}$ の量の-NH₂末端基を有するポリアミドをベースとする層、または40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の-NH₂末端基を有し、かつ0.01～5重量%の1種以上のジアミンとブレンドしたポリアミドである層

を少なくとも含む多層製品。

【請求項 2】

A) クロロトリフルオロエチレンおよび式：

$CH_2=CH-CO-O-R_2$ (a)

(式中、 R_2 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの1～20の炭素原子の水素化ラジカルまたはHであり、 R_2 は任意にC1、O、Nおよび／または-OH、-COOH、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される1以上の官能基を含む；

(a) のモノマー量はエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、0.01～15モル%の範囲である) のアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層、および

B) 40～300 $\mu\text{eq/g}$ の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドをベースとする層、または40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有し、かつ0.01～5重量%の1種以上のジアミンとブレンドしたポリアミドである層

を少なくとも含む、請求項1による多層製品。

【請求項3】

A) クロロトリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン、またはテトラフルオロエチレン、ならびに式：



(式中、 R_2 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの1～20の炭素原子の水素化ラジカルまたはHであり、 R_2 は任意にC1、O、Nおよび/または $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される1以上の官能基を含む；(a) のモノマー量はエチレン、クロロトリフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、またはエチレンおよびテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、0.01～15モル%の範囲である) のアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層、および

B) 40～300 $\mu\text{eq/g}$ の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドをベースとする層、または40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有し、かつ0.01～5重量%の1種以上のジアミンとブレンドしたポリアミドである層

を少なくとも含む、請求項1による多層製品。

【請求項4】

B) のポリアミドが1種以上のジアミンを含有する請求項1～3のいずれかによる多層製品。

【請求項5】

層A) の熱処理可能なコポリマーが、

— 10～70モル%のエチレン；

— 30～90モル%のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはそれらの混合物；

— 前記のモノマーの総量に対する0.05～15モル%のアクリルコモノマー (a) により形成される請求項1～4のいずれかによる多層製品。

【請求項6】

層A) が層A) のコポリマーおよびアクリルモノマーを含まない同じコポリマーとのブレンドにより形成され、ただし、ブレンドが、ブレンドのエチレンならびにクロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、0.01～15モル%の範囲量のアクリルモノマー (a) を含有する請求項1～5のいずれか一つによる多層製品。

【請求項7】

層B) のポリアミドが、 $-\text{NH}_2$ 末端基の異なる含有量を有するポリアミドのブレンドにより形成され、ただしブレンドが40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を含有する請求項1～6のいずれか一つによる多層製品。

【請求項8】

ジアミンが、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサジアミン、ドデシルジアミンおよびデシルジアミン、パラキシリレンジアミンからなる群から選択される請求項1～7のいずれか一つによる多層製品。

【請求項9】

層A) の上部に、アクリルモノマー (a) を含まないクロロトリフルオロエチレンおよび/もしくはテトラフルオロエチレンとのエチレンコポリマーをベースとする層A1) を設け、ならびに/または層B) の上部に、40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有する

10

20

30

40

50

ポリアミドをベースとする層 B 1) を設けた請求項 1 ～ 8 のいずれか一つによる多層製品。

【請求項 1 0】

シース・コア繊維の形状である請求項 1 ～ 9 のいずれか一つによる多層製品。

【請求項 1 1】

少なくとも液体燃料に接触する内層が、黒鉛および／またはカーボンブラックを組み込むことにより導電性になされた請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一つによる多層で形成された燃料ライン。

【請求項 1 2】

B) が $45 \sim 150 \mu\text{eq/g}$ の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドをベースとする層である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一つによる多層製品。

10

【請求項 1 3】

層 A) の熱処理可能なコポリマーが、
 — $35 \sim 55$ モル%のエチレン；
 — $45 \sim 65$ モル%のテトラフルオロエチレンもしくはクロロトリフルオロエチレンまたはそれらの混合物；
 — 前記のモノマーの総量に対する $0.05 \sim 15$ モル%の n -ブチルアクリレートにより形成される請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一つによる多層製品。

【請求項 1 4】

層 B) が、 $40 \mu\text{eq/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドであり、 $0.1 \sim 2$ 重量%の1種以上のジアミンとブレンドされている、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一つによる多層製品。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) および／またはテトラフルオロエチレン (TFE) ならびに少なくとも1つのアクリルモノマーとの熱処理可能なエチレン (E) コポリマーから生成される少なくとも1つの層と、ポリアミド層とからなる多層 (積層体) [層間で非常に高い接着性を有することを特徴とする] およびその製造方法に関する。離層試験において、層間の接着性が非常に高いため試験片は層の分離なしに破碎し、いかなる場合も層間の接着力が 10 N/mm 以上である。

30

多層は、層間での優れた接着性に加え、優れた機械的性質および高い耐薬品性を示す。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ポリアミドは優れた機械的性質を有するため自動車産業で利用される燃料ラインの製造に用いられることが、よく知られている。しかしながら、それらは極性物質、例えばアルコールを含有するガソリンに対し耐薬品性が低く、かつ透過性を示す。この透過性により、ほとんどの国の法律によって規制される危険物質が環境に放出される。

【0003】

従って、極性物質を含有するガソリンに対し低い透過性を有する入手可能な燃料ラインまたは製品の必要性を痛感した。

40

また、クロロトリフルオロエチレンおよび／またはテトラフルオロエチレンとの熱処理可能なエチレンのフッ素化コポリマー、例えばオースモント USA Inc. により販売されるハラー (Halar) (登録商標) は、ポリアミドと比較して、極性物質を含有するガソリン、特に自動車産業で用いられる侵略的な (aggressive) 潤滑油に対しより高い耐薬品性を有することも公知である。しかしながら、フッ素化コポリマーは高価であり、その用途が限定される。

【0004】

上記のフッ素化コポリマーを経済的に使用可能にするために、フッ素化コポリマーをポリアミドと結合させて多層が生成される燃料ラインのような製品の製造が試されてきた。し

50

かしながら、フッ素化コポリマーおよびポリアミドとの間の接着性は非常に低い。本発明者により行われた試験により、例えば軟化温度で維持して多層へ圧力を印加すること、または同時押出し成形による、フッ素化コポリマー E/C T F E とポリアミドとの結合は、接着性が非常に低いことが示されている。従って、ポリアミドの優れた機械的性質と、フッ素化コポリマー E/C T F E および/または T F E の優れた耐薬品性とを合わせて有することを特徴とし、10 N/mm 以上の層間の接着性を示す入手可能な多層品が必要である。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は驚いたことに、かつ予想外に、以下に定義されるような層を用いて多層を得ることを見出した。

【0006】

本発明の目的は、

A) クロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンならびに式：



(式中、 R_2 は線状または分岐状、シクロアルキル型のアルキルの 1～20 の炭素原子の水素化ラジカルまたは H であり、 R_2 は任意に Cl、O、N および/または $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、エポキシド、エステルもしくはエーテルから選択される 1 以上の官能基を含む；(a) のモノマー量はエチレンならびに C T F E および/または T F E のモノマーの総量に対し、0.01～15 モル% の範囲である) のアクリルモノマー

との熱処理可能なエチレンコポリマーをベースとする層および

B) 40～300 $\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは 45～150 $\mu\text{eq/g}$ の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドをベースとする層

から少なくともなる多層である。

【0007】

【発明の実施の形態】

任意に層 A) の上部に、アクリルモノマー (a) を含まないクロロトリフルオロエチレンおよび/またはテトラフルオロエチレンとのエチレンコポリマーをベースとする層 A 1) または層 B) を設けてもよい。層 B) の上部に、40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドをベースとする層 B 1) または層 A) を設けてもよい。

【0008】

層 A 1) および B 1) が存在する場合、層 A) および/または B) が結合 (tie) 層として作用することにより厚さを減じることができる。

A) および A 1) のフッ素化コモノマーが C T F E であるのが好ましい。

【0009】

層 A) の熱処理可能なコポリマーは、

- 10～70 モル%、好ましくは 35～55 % のエチレン、
- 30～90 モル%、好ましくは 45～65 % のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー、
- 前記のモノマーの総量に対し 0.05～15 モル% のアクリルモノマー (a)

により生成される。

【0010】

式 (a) のアクリルモノマーとしては、n-ブチルアクリレート (n-BuA) が好ましい。

層 A) はまた、ブレンドが、ブレンドのエチレンならびに C T F E および/または T F E およびブレンドのモノマーの総量に対し 0.01～15 モル% の範囲でアクリルモノマー (a) の量を含有するという条件で、層 A) のコポリマーおよび層 A 1) のコポリマーのブレンドから生成され得る。

【0011】

層 A) が最上層である場合、コモノマー (a) はエチレンならびにクロロトリフルオロエ

10

20

30

40

50

チレンおよび/またはテトラフルオロエチレンのモノマーの総量に対し、1モル%以下であるのが好ましい。

40 $\mu\text{eq/g}$ 以上の $-\text{NH}_2$ 末端基の豊富なポリアミドは、例えば連鎖移動剤を重合反応で使用するUSP 4,543,378による公知の方法によって製造され得る。連鎖移動剤の例としてm-またはp-キシレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたはドデカメチレンジアミンが挙げられるであろう。

【0012】

40 $\mu\text{q/g}$ 以上の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有する層B)のポリアミドはまた $-\text{NH}_2$ 末端基の異なる含有量を有するポリアミドを混合することにより得られ、最終混合物は40 $\mu\text{q/g}$ 以上の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を含有する。

層B)のポリアミドは、例えばポリアミド6 (PA6)、ポリアミド66 (PA66)、ポリアミド11 (PA11) およびポリアミド12 (PA12) のような(コ)ポリアミドであってもよい。

層B)のポリアミドは任意に1種以上のジアミンを含んでいてもよい。

【0013】

本発明者はまた、優れた接着性を付与された本発明の多層が40 $\mu\text{q/g}$ 以下の量の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドおよび0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の1種以上のジアミンとのブレンダーを層B)として用いることによって得られることも見出した。本発明者は、40 $\mu\text{q/g}$ 以下の多くの $-\text{NH}_2$ 末端基を有するが1種以上のジアミンを含まないポリアミドを用いて、層間の接着性は取るに足らないことを見出した(剥離力 $<<1\text{ N/mm}$)。

【0014】

40 $\mu\text{eq/g}$ 以下の $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミドは、例えばポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11およびポリアミド12のような(コ)ポリアミドであってもよい。

【0015】

非限定的な例としてジアミンは、保護されたアミン(例えばヘキサメチレンジアミンカルバメートおよびN,N'-ジシンナミリデン-1,6ヘキサジアミンのような)、 C_4-C_{20} 脂肪族ジアミン(例えばドデシルジアミンおよびデシルジアミン)、芳香族ジアミン(例えばパラ-キシレンジアミン)である。

【0016】

本発明の単層は、増量剤(例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ケイ酸塩、黒鉛、カーボンブラック)、滑剤、顔料、難燃剤、可塑剤ならびに熱およびUV安定剤のような添加剤を任意に含有していてもよい。

【0017】

本発明の多層は、同時押し成形により得ることができる。代わりに、コポリマーの軟化温度で加熱することによって単層を合わせて層を形成する。好ましい方法は、例えば燃料ラインが得られる同時押し成形である。

【0018】

本発明の燃料ラインは、極性化合物も含有し得る燃料に対して高い耐薬品性および低い透過性を有する。燃料ラインで流動する流体が液体である場合、液体と接触するポリマー層が、生じた静電気を逃がすことが可能でなければならないことが求められる。この目的のため、公知のように内層を例えば、粉末、繊維、粒子の形状の黒鉛および/またはカーボンブラックのような導体で充填する。次いで、そのように充填された層は導電性になる。ポリマーの導体の量は通常、20重量%以下である。この量は静電気消失に必要な特定量に応じて変化可能である。通常、導電層は $10^1\sim 10^6\text{ Ohm}$ の範囲の表面抵抗率を有することが必要である。二層A/Bの場合、導体が液体に接触する層中に存在するならば、導体はA)またはB)に存在し得る。任意に導体はA)およびB)の両層に存在し得る。多層において、液体に接触する層は導電性でなければならない、任意に他の層の1つ以上が導電性であってもよい。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明により得られうる燃料ラインは、例えば外層から内層に順に、以下の多層構造を示す。

- － B 1 (任意) / B / A / A 1 (任意)
- － B 1 (任意) / B / A / A 1 導電性
- － B 1 (任意) / B / A / B 導電性
- － B 1 (任意) / B / A / B / B 1 導電性
- － B 1 (任意) / B / A 導電性
- － B 1 (任意) / B / A / A 導電性

層 B のポリアミドは層 B 1 と同じ種類のものが好ましい。

10

【0020】

通常、燃料ラインは以下の特性を示す：

- － 全体の厚さ 0.4 ～ 2 mm ；
- － 内層の厚さ 0.1 ～ 0.2 mm ；
- － 結合層として作用する場合、層 A および/または B の厚さは 0.05 ～ 0.1 mm ；
- － 層 A および/または B が外層である場合、それらの厚さは 0.15 ～ 0.25 mm ；
- － 層 A 1 および/または B 1 が外層である場合、それらの厚さは 0.15 ～ 0.25 mm である。

本発明の多層は特に燃料ラインの製造に適している。

【0021】

20

本発明の別の用途は、シース・コア繊維を製造可能にすることであり、コアとは本発明の層 B) およびジアミンを加えたポリアミド 6,6 または 40 ～ 300 $\mu\text{eq/g}$ の多数の $-\text{NH}_2$ 基を有するポリアミド 6,6 である；シースとは、即ちポリアミドのコアを覆う外層で、上記に定義されるように層 A) である。層 A) は 1 モル% 以下の量のコモノマー (a) を含有することが好ましい。

【0022】

優れた機械的性質と耐摩耗性とを組み合わせた水に対する高い撥水性が要求される場合、シース・コア繊維を繊維素材の製造に使用することができる。

【0023】

【実施例】

30

本発明を限定するものではないが、いくつかの実例を以下に示す。

以下の特性付けを、実施例中で用い、ポリマーに行った。

- － メルトフローインデックス (M. I.)

フッ素化ポリマーの M. I. を ASTM 3275-89 の方法により、275℃ かつ 2,16 kg の負荷で測定する；

- － 第 2 の融解温度 (T_{mII})

フッ素化ポリマーの T_{mII} を示差走査熱量測定 (DSC) により測定する；

- － $-\text{NH}_2$ 末端基

ポリアミドの $-\text{NH}_2$ 末端基の数を m-クレゾール中 2% のポリアミドで溶液を調製し、次に過塩素酸で滴定することによって測定する。

40

【0024】

実施例 1層 A)

エチレン (E) / クロロトリフルオロエチレン (CTFE) / n-ブチルアクリレート (n-BuA) 48.6 / 51 / 0.4 モル%

コポリマーは例えば EP 866079 に記載される公知の方法により製造され、

- － M. I. 16.5 g/10'

- － T_{mII} 236℃

を特徴とする。

厚さ 1.5 mm のポリマーのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

50

【0025】

層B)

110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有するポリアミド12 (PA12)

厚さ1.5 mmのポリアミドのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

A/B積層体の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離を試みる。

層Aおよび層Bの層間の接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めることにより、剥離が見られずに製品が壊れる。これは本発明の積層体が高い接着性を示すことを表している。

10

【0026】

実施例2 (比較例)層A)

実施例1の同じコポリマー；E/CTFE/n-BuA 48.6/51/0.4モル%を用いる。

層B1)

22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有するPA12

厚さ1.5 mmのポリアミドのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

A/B1積層体の製造

予め得られた単層AおよびB1のブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

A/B1積層品は層間でいかなる接着性も示さない。

20

【0027】

実施例3層A)

実施例1の同じコポリマー；E/CTFE/n-BuA 48.6/51/0.4モル%を用いる。

層B

51 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有するPA12

ポリアミドは、実施例1の330 gのPA12 ($-\text{NH}_2 = 110 \mu\text{eq/g}$) と実施例2の670 g PA12 ($-\text{NH}_2 = 22 \mu\text{eq/g}$) を機械的に混合することによって得られた。

次いで、ブレンドを直径18 mmおよび長さが直径の2.5倍と等しいハステロイ (Hastelloy) C-276の一軸スクリュウブラベンダー (Brabender) 押出機で225℃の融解温度で小球状にした。厚さ1.5 mmのブラックを加圧成形により顆粒から製造した。

A/B積層品の製造

予め得られた単層AおよびBのブラックを重複させ、圧力下に270℃の温度で10分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層Bから層Aの分離を試みる。

層Aおよび層Bの層間の接着力を測定することはできない。これは本発明の積層体が単層間で高い接着性を示すことを表している。

30

40

【0028】

実施例4 (比較例)層A1)

コポリマー E/CTFE 49/51モル%

アクリルモノマーを欠くコポリマーは実施例1の層A)のコポリマーに用いた同じ方法で製造され、

— M. I. 15 g/10'

— T_{mII} 240℃

を特徴とする。

50

厚さ 1.5 mm のポリマーのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

層 B 1)

実施例 2 の同じポリアミド ; 22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有する PA 12 を用いる。

A 1 / B 1 積層品の製造

予め得られた単層 A 1 および B 1 のブラックを重複させ、圧力下に 270 °C の温度で 10 分間保持した。

A 1 / B 1 積層品は層間でいかなる接着性も示さない。

【0029】

実施例 5 (比較例)

10

層 A 1)

実施例 4 の同じコポリマー ; E / C T F E 49 / 51 モル% を用いる。

層 B)

実施例 1 の同じポリアミド ; 110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有する PA 12 を用いる。

A 1 / B 積層品の製造

予め得られた単層 A 1 および B のブラックを重複させ、圧力下に 270 °C の温度で 10 分間保持した。

A 1 / B 積層品はその層間でいかなる接着性も示さない。

【0030】

20

実施例 6

層 A)

E / C T F E / n - B u A 40 / 55 / 5 モル%

コポリマーは、実施例 1 のコポリマーの製造に用いられた方法によって製造され、

— M. I. 15 g / 10'

— T_{mII} 180 ° ~ 200 °C

を特徴とする。

厚さ 1.5 mm のポリマーのいくつかのブラックが加圧成形により得られた。

層 B)

実施例 1 の同じポリアミド ; 110 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有する PA 12 を用いる。

30

A / B 積層体の製造

予め得られた単層 A および B のブラックを重複させ、圧力下に 270 °C の温度で 5 分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層 B から層 A の分離を試みる。

層 A および層 B の層間の接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めることにより、剥離が見られずに製品が壊れる。

【0031】

実施例 7 (比較例)

層 A)

40

実施例 6 のコポリマー ; E / C T F E / n - B u A 40 / 55 / 5 モル% を用いる。

層 B 1)

実施例 2 の同じポリアミド ; 22 $\mu\text{eq/g}$ と等しい $-\text{NH}_2$ 末端基を有する P 12 を用いる。

。

A / B 1 積層品の製造

予め得られた単層 A および B 1 のブラックを重複させ、圧力下に 270 °C の温度で 10 分間保持した。

A / B 1 積層品はその層間でいかなる接着性も示さない。

【0032】

実施例 8

50

層 A)

実施例 1 のコポリマー；E/C T F E / n - B u A 48.6 / 51 / 0.4 モル%を用いる。

層 B)

1 重量%のジアミンとブレンドした、22 μ eq/g と等しい-NH₂末端基を有するポリアミド P A 1 2

22 μ eq/g と等しい-NH₂末端基を有する顆粒の 1 キログラムのポリアミド (P A 1 2) を、1 重量%のヘキサメチレンジアミン・モノカルバミン酸塩とブレンドした。次いで、それを直径 18 mm および長さが直径の 2.5 倍と等しいハステロイ C-276 の一軸スクリュ-Brabenber 押出機で 225℃の融解温度で小球状にした。厚さ 1.5 mm のブラックが加圧成形による顆粒から得られた。

10

A/B 積層品の製造

予め得られた単層 A および B のブラックを重複させ、圧力下に 270℃の温度で 10 分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層 B から層 A の分離を試みる。

層 A および層 B の層間の接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めることにより、剥離がみられずに製品が壊れる。

【0033】実施例 9層 A)

97/3 重量比のコポリマー E/C T F E (49/51 モル%) およびコポリマー E/C T F E / n - B u A (40/55/5 モル%) とのブレンド

ブレンドを、実施例 6 における層 A の 30 g のコポリマーと実施例 4 における層 A 1 の 970 g のコポリマーを混合することによって製造した。次いで、ブレンドを直径 18 mm および長さが直径の 2.5 倍と等しいハステロイ C-276 の一軸スクリュ-ブラベンダー押出機で 270℃の融解温度で小球状にした。厚さ 1.5 mm のブラックは加圧成形により顆粒から得られた。

【0034】層 B)

0.4 重量%のジアミンとブレンドした、22 μ eq/g と等しい-NH₂末端基を有するポリアミド P A 1 2

22 μ eq/g と等しい-NH₂末端基を有する 1 キログラムの顆粒のポリアミド (P A 1 2) を 0.4 重量%のヘキサメチレンジアミン・モノカルバミン酸塩とブレンドした。次いで、それを直径 18 mm および長さが直径の 2.5 倍と等しいハステロイ C-276 の一軸スクリュ-Brabenber 押出機で 225℃の融解温度で小球状にした。厚さ 1.5 mm のブラックが加圧成形による顆粒から得られた。

20

30

A/B 積層品の製造

予め得られた単層 A および B のブラックを重複させ、圧力下に 270℃の温度で 10 分間保持した。

機械的な力を加えることによって、層 B から層 A の分離を試みる。

接着力を測定することはできない。層が分離するよう力を強めて、剥離が見られることなく製品が壊れる。

40

【0035】実施例 10 (比較例)層 A 1)

実施例 4 のポリマー；E/C T F E 49/51 モル%を用いた。

層 B)

1 重量%のジアミンが添加された、22 μ eq/g と等しい-NH₂末端基を有する実施例 8 のポリアミド P A 1 2 を用いた。

A 1 / B 積層品の製造

50

予め得られた単層 A 1 および B のブラックを重複させ、圧力下に 270℃の温度で 10 分間保持した。

A 1 / B 積層品はその構成要素の間でいかなる接着性も示さない。

【0036】

実施例 1 1

層 A)

実施例 1 のポリマー (E/C T F E/n-B u A 48.6/51/0.4 モル%) を用い、加圧成形によりブラックを製造した。

層 B)

実施例 1 のポリアミド (110 μeq/g と等しい-NH₂末端基を有する P A) から厚さ 0.3 mm のブラック (結合層) が加圧成形により得られた。 10

層 B 1)

実施例 2 の同じポリアミド (22 μeq/g と等しい-NH₂末端基を有する P A 1 2) を用い、ブラックを製造した。

A / B / B 1 多層の製造

予め得られた単層 A、B および B 1 のブラックを A / B / B 1 の順で重複し、圧力下に 270℃の温度で 10 分間保持した。

機械的な力を加えることによって、多層 A / B / B 1 の層 B 1 から層 A の分離を試みる。剥離力を測定することはできない。これは本発明の多層が層間で高い接着性を示すことを表している。 20

【0037】

実施例 1 2

層 A 1)

実施例 4 のポリマー (E/C T F E 49/51 モル%) を用い、ブラックを製造した。

層 A)

実施例 6 のコポリマー (E/C T F E/n-B u A 40/55/5 モル%) から厚さ 0.3 mm のブラック (結合層) を加圧成形により得た。

層 B)

実施例 9 のポリアミド (0.4 重量%のジアミンが添加され、22 μeq/g と等しい-NH₂末端基を有する P A 1 2) を用い、ブラックを製造した。 30

A 1 / A / B 多層の製造

予め得られた単層 A 1、A および B のブラックを A 1 / A / B の順で重複させ、圧力下に 270℃の温度で 10 分間保持した。

機械的な力を加えることによって、A 1 / A / B 多層の層 B から層 A 1 の分離を試みる。剥離力を測定することはできない。これは、本発明の多層が層間で高い接着力を示すことを表している。

【0038】

【発明の効果】

本発明により、ポリアミドの優れた機械的性質と、フッ素化コポリマー E/C T F E および/または T F E の優れた耐薬品性とを合わせて有することを特徴とし、10 N/mm 以上の層間の接着性を示す多層品が入手可能となった。 40

フロントページの続き

審査官 加藤 浩

- (56)参考文献 特開2001-208249 (JP, A)
特開2000-313784 (JP, A)
特開2000-096348 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14