

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6500778号
(P6500778)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.		F 1		
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B	27/32 D
B 3 2 B	1/08	(2006.01)	B 3 2 B	1/08 B
F 1 6 L	9/12	(2006.01)	F 1 6 L	9/12

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-534055 (P2015-534055)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成26年6月26日 (2014.6.26)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/067051	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
(87) 国際公開番号	W02015/029571	(72) 発明者	佐藤 和哉 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(87) 国際公開日	平成27年3月5日 (2015.3.5)	(72) 発明者	加藤 智則 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
審査請求日	平成29年3月28日 (2017.3.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-178534 (P2013-178534)		
(32) 優先日	平成25年8月29日 (2013.8.29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン層 (A) 及びポリアミド樹脂組成物層 (B) を有する多層構造体であつて、

上記多層構造体が、ポリオレフィン層 (A) / ポリアミド樹脂組成物層 (B) / ポリオレフィン層 (A) の構成を有し、

上記層 (B) を構成するポリアミド樹脂組成物が、ジアミン構成単位がキシリレンジアミンに由来する構成単位を含み、ジカルボン酸構成単位が炭素数 4 ~ 20 の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含むポリアミド樹脂 (b - 1) と変性ポリオレフィン (b - 2) とを含有し、

変性ポリオレフィン (b - 2) の含有量が、ポリアミド樹脂 (b - 1) 100 質量部に対して 5 ~ 30 質量部である、多層構造体。

【請求項 2】

変性ポリオレフィン (b - 2) が、カルボキシル基含有単量体によって変性されたポリオレフィン、又はポリアミドでグラフト変性されたポリオレフィンである、請求項 1 に記載の多層構造体。

【請求項 3】

カルボキシル基含有単量体によって変性されたポリオレフィンが、無水マレイン酸変性ポリエチレンである、請求項 2 に記載の多層構造体。

【請求項 4】

グラフトを形成するポリアミドが、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン612及びそれらの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項2に記載の多層構造体。

【請求項5】

変性ポリオレフィン(b-2)の変性率が0.2~5質量%である、請求項1~4のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項6】

変性ポリオレフィン(b-2)の密度が0.85g/cm³以上である、請求項1~5のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項7】

変性ポリオレフィン(b-2)の重量平均分子量が10,000~150,000である、請求項1~6のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項8】

ポリアミド樹脂(b-1)が、ジアミン構成単位がメタキシリレンジアミンに由来する構成単位を含み、ジカルボン酸構成単位がセバシン酸に由来する構成単位を含むポリアミドである、請求項1~7のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項9】

多層構造体が筒状成形体である、請求項1~8のいずれかに記載の多層構造体。

【請求項10】

筒状成形体の厚みに対するポリアミド樹脂組成物層(B)の厚みの割合が0.005~0.5である、請求項9に記載の多層構造体。

【請求項11】

水道配管である、請求項9又は10に記載の多層構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性及び燃料バリア性に優れた多層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリオレフィン製のホース、チューブ及びパイプ等の筒状成形体は、その耐薬品性の高さから幅広い用途に使用されており、例えば、各家屋に水道水を供給するための水道配管として使用されている。

各家屋に水道水を供給する際、水道本管から各家屋までの地中に水道配管が埋設されている。ポリオレフィン製の中でもポリエチレン製の筒状成形体は、軽量で柔軟性に優れ、巻き芯に巻き付けて水道配管を埋める現場に運ぶのに好適である等の理由から、水道配管には通常、ポリエチレン管が用いられ、広く普及している。

【0003】

一方で、灯油配管等の燃料配管も地中に埋設されており、この燃料配管は主に銅製のものが多く、燃料配管の劣化に起因して土中に燃料の漏れが僅かに生じることがある。そのため、地中に埋設されている水道配管付近に燃料配管が埋設されている場合、ポリエチレン管中の水に燃料配管から漏れた燃料が浸透し、水道水に燃料臭がつくという問題が生じている。

上記問題を解決するために、例えば特許文献1では、樹脂層と金属層が積層された金属ラミネートフィルムを水道配管用保護カバーとし、地中に埋設される水道配管を上記水道配管用保護カバーで被覆する手法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第4230060号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記手法では、一度成形した配管に更に保護カバーを覆う加工を施す必要があるため、水道配管の生産性に劣り、作業も煩雑となり実用的とはいえない。そのため、保護カバー等を必要とせずに水道配管単独の燃料バリア性が求められている。

【0006】

そこで本発明は、ポリオレフィン製の優れた柔軟性を有しつつ、水道配管に適用できる柔軟性及び燃料バリア性に優れた多層構造体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ポリオレフィン層と特定のポリアミド樹脂組成物層とを有する多層構造とすることにより、上記課題を解決できることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の多層構造体に関する。

【0008】

< 1 > ポリオレフィン層 (A) 及びポリアミド樹脂組成物層 (B) を有する多層構造体であって、

上記層 (B) を構成するポリアミド樹脂組成物が、ジアミン構成単位がキシリレンジアミンに由来する構成単位を含み、ジカルボン酸構成単位が炭素数 4 ~ 20 の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含むポリアミド樹脂 (b - 1) と変性ポリオレフィン (b - 2) とを含有し、

変性ポリオレフィン (b - 2) の含有量が、ポリアミド樹脂 (b - 1) 100 質量部に対して 5 ~ 30 質量部である、多層構造体。

< 2 > 多層構造体が筒状成形体である、上記多層構造体。

< 3 > 水道配管である上記多層構造体。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ポリオレフィン製筒状成形体の優れた柔軟性を有しつつ、柔軟性及び燃料バリア性に優れた多層構造体を提供することができ、更に多層構造体の上記特性を有する水道配管を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の多層構造体は、少なくともポリオレフィン層 (A) 及びポリアミド樹脂組成物層 (B) を構成層として有するものであり、以下に具体的態様の例について説明する。

なお、本明細書において、「主成分とする」とは、本発明の多層構造体の効果を妨げない範囲で、他の成分を含むことを許容する趣旨であり、具体的には、各層を構成する成分全体の約 80 質量%以上、好ましくは 90 質量%以上 100 質量%以下の範囲を占める成分である。ただし、「主成分とする」とは、上記含有量に特定するものではない。

【0011】

[ポリオレフィン層 (A)]

ポリオレフィン層 (A) は、ポリオレフィン樹脂を主成分として含む層である。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等を用いることができ、単独重合体であっても共重合体であってもよい。ポリオレフィン樹脂の中でも柔軟性、耐候性、耐塩素性を有する点からポリエチレンが好ましい。

ポリエチレンは、低密度ポリエチレン (L D P E)、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)、超低密度ポリエチレン (V L D P E)、中密度ポリエチレン (M D P E)、高密度ポリエチレン (H D P E) 等を用いることができるが、柔軟性の観点から低密度ポリエチレンが好ましい。

【0012】

また、共重合体としては、エチレン又はプロピレンと、これらと共重合することができる単量体との共重合体を用いることができ、エチレン又はプロピレンと共重合することが

10

20

30

40

50

できる単量体として、例えば α -オレフィン、スチレン類、ジエン類、環状化合物、酸素原子含有化合物等が挙げられる。

上記 α -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。上記スチレン類としては、スチレン、4-メチルスチレン、4-ジメチルアミノスチレン等が挙げられる。上記ジエン類としては、1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等が挙げられる。上記環状化合物としては、ノルボルネン、シクロペンテン等が挙げられる。酸素原子含有化合物としては、ヘキセノール、ヘキセン酸、オクテン酸メチル等が挙げられる。

10

これら共重合することができる単量体は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、エチレンとプロピレンとの共重合体であってもよい。

共重合体は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであってもよい。

【0013】

またポリオレフィン樹脂には、少量のアクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体によって変性された変性ポリオレフィン樹脂が含まれていてもよい。変性は、通常、共重合又はグラフト変性によって行われる。

【0014】

[ポリアミド樹脂組成物層 (B)]

20

ポリアミド樹脂組成物層 (B) は、特定のポリアミド樹脂組成物を主成分として含む層である。層 (B) を構成するポリアミド樹脂組成物は、ジアミン構成単位がキシリレンジアミンに由来する構成単位を含み、ジカルボン酸構成単位が炭素数 4 ~ 20 の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含むポリアミド樹脂 (b - 1) と変性ポリオレフィン (b - 2) とを含有する。

本発明の多層構造体は、上記ポリアミド樹脂組成物層 (B) を含むことで、ポリオレフィン層 (A) の柔軟性を損なわず、優れた燃料バリア性を発現することができる。

【0015】

< ポリアミド樹脂 (b - 1) >

本発明に用いられるポリアミド樹脂 (b - 1) は、ジアミン構成単位がキシリレンジアミンに由来する構成単位を含み、ジカルボン酸構成単位が炭素数 4 ~ 20 の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含む。ジアミン構成単位がキシリレンジアミンに由来する構成単位を含むことで、弾性率が高く、剛性に優れる。

30

【0016】

(ジアミン構成単位)

ポリアミド樹脂 (b - 1) を構成するジアミン構成単位は、キシリレンジアミンに由来する構成単位を含む。ポリアミド樹脂 (b - 1) のジアミン構成単位中における、キシリレンジアミンに由来する構成単位の含有量は、好ましくは 70 ~ 100 モル%、より好ましくは 80 ~ 100 モル%、更に好ましくは 90 ~ 100 モル% である。

キシリレンジアミンとしては、ポリオレフィンとの成形加工性の観点から、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン又はこれらの混合物が好ましく、メタキシリレンジアミン、又はメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとの混合物がより好ましい。

40

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミンに由来する場合、得られるポリアミドは、柔軟性、結晶性、熔融成形性、成形加工性、強靱性に優れたものとなる。

キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとの混合物に由来する場合、得られるポリアミドは柔軟性、結晶性、熔融成形性、成形加工性、強靱性に優れ、更に高耐熱性、高弾性率を示す。また、得られるポリアミドの融点はポリオレフィンの融点に近い場合、ポリアミドの加工温度とポリオレフィンの加工温度とを近くすることができる。それにより、ポリオレフィン層 (A) とポリアミド樹脂組成物層 (B) と

50

を有する多層構造体を効率的に製造することができる。

【0017】

キシリレンジアミンとして、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとの混合物を用いる場合には、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンの総量に対するパラキシリレンジアミンの割合は、好ましくは90モル%以下であり、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは70モル%以下、より更に好ましくは5～70モル%である。パラキシリレンジアミンの割合が上記範囲であれば、得られるポリアミドの融点、該ポリアミドの分解温度に近接せず好ましい。

【0018】

ポリアミド樹脂(b-1)を構成するジアミン構成単位は、上述したように、キシリレンジアミンに由来する構成単位を含むが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他のジアミン化合物に由来する構成単位を含んでもよい。

キシリレンジアミン以外のジアミン構成単位を構成しうるジアミン化合物としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレ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、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、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(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環族ジアミン；ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

(ジカルボン酸構成単位)

ポリアミド樹脂(b-1)を構成するジカルボン酸構成単位は、炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含む。ポリアミド樹脂(b-1)のジカルボン酸構成単位中における、炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位の含有量は、好ましくは70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、更に好ましくは90～100モル%である。

炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、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、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸等を例示できる。これらの中でも結晶性、高弾性の観点から、アジピン酸及びセバシン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、さらに弾性率、耐加水分解性及び成形性の観点からセバシン酸がより好ましい。これらのジカルボン酸は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0020】

ポリアミド樹脂(b-1)を構成するジカルボン酸構成単位は、上述したように、炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位を含むが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他のジカルボン酸に由来する構成単位を含んでもよい。

炭素数4～20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸構成単位を構成しうるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類等を例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

ポリアミド樹脂(b-1)としては、弾性率、剛性、耐加水分解性、ポリオレフィンとの成形加工性等の観点から、ジアミン構成単位がメタキシリレンジアミンに由来する構成

10

20

30

40

50

単位を含み、ジカルボン酸構成単位がセバシン酸に由来する構成単位を含むポリアミドであることが好ましい。

【0022】

(ポリアミド樹脂(b-1)の物性)

ポリアミド樹脂(b-1)の相対粘度は、成形性及び変性ポリオレフィン(b-2)との熔融混合性の観点から、好ましくは1.1~3.0の範囲、より好ましくは1.1~2.9の範囲、更に好ましくは1.1~2.8の範囲である。相対粘度は、試料0.2gを96質量%硫酸20mLに溶解し、キャノンフェンスケ型粘度計にて25で測定した落下時間(t)と、同様に測定した96質量%硫酸そのものの落下時間(t₀)の比であり、次式で示される。

$$\text{相対粘度} = t / t_0$$

【0023】

ポリアミド樹脂(b-1)の融点は、耐熱性及び熔融成形性の観点から、好ましくは170~270の範囲、より好ましくは175~270の範囲、更に好ましくは180~270の範囲、更に好ましくは180~260の範囲である。融点は、示差走査熱量計を用いて測定される。

【0024】

ポリアミド樹脂(b-1)の数平均分子量(M_n)は、成形性及び変性ポリオレフィン(b-2)との熔融混合性の観点から、好ましくは10000~50000、より好ましくは30000~300000、更に好ましくは50000~250000、より更に好ましくは70000~220000である。なお、ポリアミド樹脂(b-1)の数平均分子量(M_n)は、実施例に記載の方法で測定された値を意味する。

【0025】

(ポリアミド樹脂(b-1)の製造)

ポリアミド樹脂(b-1)の製造は、特に限定されるものではなく、任意の方法、重合条件により行うことができる。例えば、ジアミン成分(キシリレンジアミン等のジアミン)とジカルボン酸成分(炭素数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸)とからなる塩を水の存在下に加圧状態で昇温し、加えた水及び縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法によりポリアミド樹脂(b-1)を製造することができる。また、ジアミン成分(キシリレンジアミン等のジアミン)を熔融状態のジカルボン酸成分(炭素数4~20の、直鎖脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸)に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によってもポリアミド樹脂(b-1)を製造することができる。この場合、反応系を均一な液状態で保つために、ジアミン成分をジカルボン酸成分に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

【0026】

<変性ポリオレフィン(b-2)>

変性ポリオレフィン(b-2)は、カルボキシル基含有単量体によって変性されたポリオレフィン、又はポリアミドでグラフト変性されたポリオレフィンであることが好ましい。

ポリオレフィンとしては、上記ポリオレフィン層(A)で説明したポリオレフィンが挙げられ、ポリオレフィンの中でも柔軟性、耐候性、耐塩素性を有する点からポリエチレンが好ましく、燃料臭気バリア性の観点から高密度ポリエチレン(HDPE)がより好ましい。

カルボキシル基含有単量体としては、カルボン酸又はその無水物等のカルボン酸化合物が好ましく、具体例としてはアクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、中でもポリアミド樹脂(b-1)との熔融混合性の観点から無水マレイン酸が好ましい。

カルボキシル基含有単量体によって変性されたポリオレフィンとしては、無水マレイン酸変性ポリエチレンに代表される酸変性ポリオレフィンが挙げられる。カルボキシル基含

10

20

30

40

50

有単量体によって変性されたポリオレフィン、アイオノマーであってもよい。ポリオレフィンをカルボキシル基含有単量体によって変性する方法は特に限定されず、任意の方法を適用することができる。

【0027】

ポリアミドでグラフト変性されたポリオレフィン、上記のカルボキシル基含有単量体によって変性されたポリオレフィンに対してポリアミドを付加することによって得ることができる。グラフトを形成するポリアミドとしては、下記(a)及び(b)の縮合生成物が挙げられる。

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

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

中でも、グラフトを形成するポリアミドとしては、弾性率の観点から脂肪族ポリアミドが好ましく、ナイロン6(ポリカプロアミド)、ナイロン66(ポリヘキサメチレンジアミド)、ナイロン11(ポリウンデカンアミド)、ナイロン12(ポリドデカンアミド)、ナイロン612(ポリヘキサメチレンドデカミド)及びそれらの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ナイロン6が更に好ましい。

このようなポリアミドでグラフト変性されたポリオレフィンとしては、アルケマ社の製品名：「Apolya」等の市販品を入手することができる。

【0028】

変性ポリオレフィン(b-2)としては、弾性率の観点から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、又はナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン612及びそれらの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリアミドでグラフト変性されたポリオレフィンが好ましい。

変性ポリオレフィン(b-2)の密度は、燃料臭気バリア性の観点から、好ましくは0.85 g/cm³以上、より好ましくは0.90 g/cm³以上、更に好ましくは0.92 g/cm³以上、より更に好ましくは0.94 g/cm³以上である。なお、変性ポリオレフィン(b-2)の密度の上限は特に限定されないが、通常、0.99 g/cm³以下であり、好ましくは0.97 g/cm³以下である。

変性ポリオレフィン(b-2)の重量平均分子量(Mw)は、成形加工性の観点から、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは20,000~120,000、更に好ましくは30,000~100,000である。なお、変性ポリオレフィン(b-2)の重量平均分子量(Mw)は、実施例に記載の方法で測定された値を意味する。

【0029】

変性は、通常、共重合又はグラフト変性によって行われる。変性ポリオレフィン(b-2)の変性率は、ポリアミド樹脂(b-1)と変性ポリオレフィン(b-2)との熔融混合性及びポリアミド樹脂組成物の流動性の観点から、好ましくは0.2~5質量%、より好ましくは0.3~3質量%、更に好ましくは0.5~1.5質量%である。

【0030】

<ポリアミド樹脂組成物>

層(B)を構成するポリアミド樹脂組成物は、上記のポリアミド樹脂(b-1)及び変性ポリオレフィン(b-2)を含有する。

ポリアミド樹脂組成物における変性ポリオレフィン(b-2)の含有量は、柔軟性、燃料臭気バリア性及び成形加工性の観点から、ポリアミド樹脂(b-1)100質量部に対して、5~30質量部であり、好ましくは5~25質量部、より好ましくは5~20質量部、更に好ましくは10~20質量部である。なお、変性ポリオレフィン(b-2)の含

10

20

30

40

50

有量は、変性ポリオレフィン（b - 2）の変性率によって適宜決定される。

【0031】

本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、フィラー、安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、繊維状強化材、可塑剤、潤滑剤、耐熱剤、艶消剤、核剤、着色防止剤、ゲル化防止剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

また、本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂やアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂を含んでもよい。また、本発明におけるポリアミド樹脂（b - 1）以外のポリアミド樹脂を含んでもよい。

【0033】

ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート - イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン - 1, 4 - シクロヘキサジメチレン - テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキレート樹脂、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート - テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン - テレフタレート - 4, 4' - ビフェニルジカルボキシレート共重合樹脂、ポリ - 1, 3 - プロピレン - テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート樹脂等が挙げられる。好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート - イソフタレート共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボキシレート樹脂が挙げられる。

【0034】

アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体、2種以上の異なる（メタ）アクリル酸エステルモノマーの共重合体、又は（メタ）アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。具体的には、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル - （メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル - （メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン - （メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン - （メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなる（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。

【0035】

ポリアミド樹脂（b - 1）以外のポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼラミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタラミド（ナイロン6T（Tは、テレフタル酸成分単位を表す。以下において同じ））、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ナイロン6I（Iは、イソフタル酸成分単位を表す。以下において同じ））、ポリヘキサメチレンテレフタルイソフタルアミド（ナイロン6TI）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、1, 3 - 又は1, 4 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサンとアジピン酸を重縮合して得られるポリアミド樹脂（ナイロン1, 3 - / 1, 4 - BAC6（BACは、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン成分単位を表す。））及びこれらの共重合アミド等が挙げられる。

【0036】

（ポリアミド樹脂組成物の製造）

本発明に用いられるポリアミド樹脂組成物は、前記のポリアミド樹脂（b - 1）と変性ポリオレフィン（b - 2）とを熔融混練することで得ることができる。

ポリアミド樹脂組成物を熔融混練する方法については、単軸もしくは二軸押出機等の通

10

20

30

40

50

常用いられる種々の押出機を用いて溶融混練する方法等が挙げられるが、これらのなかでも、生産性、汎用性等の点から二軸押出機を用いる方法が好ましい。その際、溶融混練温度は、ポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点以上、ポリアミド樹脂（b - 1）の融点及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点のうちいずれが高い温度より60 高い温度以下の範囲に設定することが好ましく、ポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点より10 高い温度以上、ポリアミド樹脂（b - 1）の融点及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点のうちいずれが高い温度より40 高い温度以下の範囲に設定することがより好ましい。溶融混練温度をポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点以上とすることで、ポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の固化を抑制することができ、ポリアミド樹脂（b - 1）の融点及び変性ポリオレフィン（b - 2）の融点のうちいずれが高い温度より60 高い温度以下とすることで、ポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の熱劣化を抑制することができる。

10

溶融混練における滞留時間は1～10分の範囲に調整することが好ましく、2～7分の範囲に調整することがより好ましい。滞留時間を1分以上とすることで、ポリアミド樹脂（b - 1）と変性ポリオレフィン（b - 2）との分散が十分となり、滞留時間を10分以下とすることでポリアミド樹脂（b - 1）及び変性ポリオレフィン（b - 2）の熱劣化を抑制することができる。

二軸押出機のスクリュウは少なくとも1箇所以上の逆目スクリュウエレメント部分及び/又はニーディングディスク部分を有し、該部分においてポリアミド樹脂組成物を一部滞留させながら溶融混練を行うことが好ましい。

20

溶融混練したポリアミド樹脂組成物は、そのままポリオレフィン（A）層と共に押出成形し、多層構造体としてもよく、一度ペレットとした後、改めて押出成型、射出成型等を行ってポリオレフィン（A）層との多層構造体としてもよい。

また、ポリアミド樹脂組成物に添加剤を添加する場合、ポリアミド（b - 1）と変性ポリオレフィン（b - 2）とを溶融混練する際に、添加剤を同時に混練してもよい。

【0037】

[層構成及び成形方法]

本発明の多層構造体は、ポリオレフィン層（A）（以下、（A）層と略記することがある）及びポリアミド樹脂組成物層（B）（以下、（B）層と略記することがある）を、それぞれ1層又は2層以上有することができる。具体的には、以下に示すような層構成が挙げられ、押出機を用いて多層ダイにより共押出する層構成であることが好ましい。

30

（1）2種2層構成；具体的には、（A）層/（B）層、（B）層/（A）層など。

（2）2種3層構成；具体的には、（A）層/（B）層/（A）層、（B）層/（A）層/（B）層など。

（3）2種4層構成；具体的には、（A）層/（B）層/（A）層/（B）層、（B）層/（A）層/（B）層/（A）層など。

なお、本明細書において、多層構造体が筒状成形体である場合、例えばX/Y/Zの表記は、ことわりのない限り内側からX、Y、Zの順に積層していることを示す。また、多層構造体が（A）層を複数層有する場合、複数の（A）層は同一でも異なってもよく、（B）層についても同様である。

40

【0038】

また、本発明の多層構造体は、その特性から筒状成形体であることが好ましい。筒状成形体としては、例えば、パイプ、ホース、チューブ等の筒状で、中が空洞になったものであり、空洞部分に液体や気体を一方から他方へと移動させることができるものである。

多層構造体が筒状成形体である場合、燃料バリア性、耐候性、耐塩素性等の点から、筒状成形体の空洞部分すなわち内側から、（A）層及び（B）層の順の層構成を少なくとも有することが好ましい。

層構成は筒状成形体の用途に応じ好ましい態様を選択すればよいが、柔軟性と燃料バリア性とのバランス及び経済性の観点から、内側から（A）層/（B）層の2種2層構成及

50

び(A)層/(B)層/(A)層の2種3層構成がより好ましい。

【0039】

筒状成形体の厚みは、用途に応じ適宜特定すればよい。

ポリアミド樹脂組成物層(B)の厚みは、10 μ m以上であることが好ましく、30 μ m以上であることがより好ましく、50 μ m以上であることが更に好ましい。ポリアミド樹脂組成物層(B)の厚みが10 μ m以上であれば、燃料バリア性の効果が好適に発揮される。

また、筒状成形体の厚みに対するポリアミド樹脂組成物層(B)の厚みの割合は、0.005~0.5であることが好ましく、0.008~0.2であることがより好ましく、0.01~0.1であることが更に好ましい。筒状成形体の厚みに対するポリアミド樹脂組成物層(B)の厚みが0.005以上であれば、十分な燃料バリア性を発揮することができ、0.5以下であれば柔軟性と燃料バリア性とのバランスに優れ、筒状成形体とする際の成形性にも優れる。

【0040】

筒状成形体の成形方法は特に限定されるものではなく、公知の技術を採用して製造することができる。例えば、各層を構成する樹脂ごとにそれぞれ溶融混練し、各溶融樹脂を多層構造に成形できるダイを備えた多層チューブ押出成形機に供給して、常法に従って成形すればよい。また予めポリオレフィン層(A)からなる内層を所定の形状に成形した後、クロスヘッドダイ等から溶融したポリアミド樹脂組成物を被覆し、ポリアミド樹脂組成物層(B)を設け、内側から(A)層/(B)層の構成としてもよく、さらにこの多層構造体に対し、ポリオレフィン(A)層を被覆し、内側から(A)層/(B)層/(A)層の多層構造体としてもよい。

【0041】

ポリオレフィン層(A)の主成分であるポリオレフィン樹脂を溶融混練し、ポリオレフィン層(A)を押出成形する際には、その押出温度を、主成分であるポリオレフィン樹脂の融点以上かつ、主成分であるポリオレフィン樹脂の融点より150 高い温度以下の範囲に設定することが好ましく、主成分であるポリオレフィン樹脂の融点より20 高い温度以上かつ、主成分であるポリオレフィン樹脂の融点より120 高い温度以下に設定することがより好ましい。押出温度をポリオレフィン樹脂の融点以上とすることで、ポリオレフィン樹脂の固化を抑制することができ、ポリオレフィン樹脂の融点より150 高い温度以下とすることで、ポリオレフィン樹脂の熱劣化を抑制することができる。

【0042】

ポリアミド樹脂組成物層(B)の主成分であるポリアミド樹脂組成物を溶融混練し、ポリアミド樹脂組成物層(B)を押出成形する際には、その押出温度を、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点以上かつ、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より80 高い温度以下の範囲に設定することが好ましく、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より10 以上高い温度かつ、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より60 高い温度以下の範囲に設定することがより好ましい。押出温度をポリアミド樹脂組成物の融点以上とすることで、ポリアミド樹脂組成物の固化を抑制することができ、ポリアミド樹脂組成物の融点より80 高い温度以下の範囲に設定することで、ポリアミド樹脂組成物の熱劣化を抑制することができる。

【0043】

多層チューブ押出成形機内でポリオレフィン層(A)とポリアミド樹脂組成物層(B)を積層する場合には、積層後の樹脂流路の温度を、ポリアミド樹脂組成物の融点以上かつ、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より80 高い温度以下の範囲に設定することが好ましく、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より10 以上高い温度かつ、主成分であるポリアミド樹脂組成物の融点より60 高い温度以下の範囲に設定することがより好ましい。積層後の樹脂流路の温度をポリアミド樹脂組成物の融点以上とすることで、ポリアミド樹脂組成物の固化を抑制することができ、ポリアミド樹脂組成物の融点より80 高い温度以下の範囲に設定することで、ポリアミド樹脂組成物の熱劣化を抑制す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0044】

また、本発明の多層構造体には、前述のポリオレフィン層（A）及びポリアミド樹脂組成物層（B）の他に、本発明の効果を損なわず必要に応じた特性を付与するために押出成形可能な樹脂層を設けることができる。

上記樹脂層としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、及び塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂から形成されるものが挙げられる。

【0045】

また、本発明の多層構造体を構成する前述のポリオレフィン層（A）及びポリアミド樹脂組成物層（B）、並びに必要に応じ設けることができる上記樹脂層は、本発明の効果を損なわない範囲で添加剤を含んでいてもよい。

添加剤としては、フィラー、安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、繊維状強化材、可塑剤、潤滑剤、耐熱剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、添加剤の含有量は、その種類に応じた通常の含有量の範囲で用いられればよい。

また内側から（A）層 / （B）層 / （A'）層として積層する場合、内側の（A）層、中間の（B）層、外側の（A'）層とで添加剤の種類、量が異なっても良い。例えば内側の（A）層と外側の（A'）層の着色剤の組み合わせを変え、他の樹脂チューブとの判別を容易にすることもできる。

【0046】

本発明の多層構造体は、前述のポリオレフィン層（A）及びポリアミド樹脂組成物層（B）を有するものであり、ポリオレフィン製の軽量で優れた柔軟性を損なわず、柔軟性及び燃料バリア性に優れる特性を有する。そのため、上記多層構造体は、巻き芯に巻き付けて運搬しても皺寄り等の外観不良が起きず、所望するように曲げて行う配管作業に便利で、また灯油等の燃料の浸透を防ぐための被覆材を必要としない水道配管として、特に供水用の水道配管として好適である。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、本実施例において各種測定は以下の方法により行った。

【0048】

（1）相対粘度（ r ）

試料0.2gを精秤し、96質量%硫酸20mLに20～30で攪拌し、完全に溶解させ、溶液を調製した。その後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に当該溶液5mLを取り、25の恒温槽中で10分間放置後、落下時間（ t ）を測定した。また、96質量%硫酸そのものの落下時間（ t_0 ）も同様に測定した。 t 及び t_0 から次式により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0$$

【0049】

（2）数平均分子量（ M_n ）

（a）アミノ末端基濃度（ $[NH_2]$ $\mu eq / g$ ）

ポリアミド樹脂0.5gを精秤し、フェノール/エタノール = 4 / 1容量溶液30mLにポリアミドを攪拌下に溶解した。ポリアミド樹脂が完全に溶解した後、N / 100塩酸で中和滴定して求めた。

（b）カルボキシル末端基濃度（ $[COOH]$ $\mu eq / g$ ）

ポリアミド樹脂0.5gを精秤し、ベンジルアルコール30mLに窒素気流下160～180でポリアミドを攪拌下に溶解した。ポリアミド樹脂が完全に溶解した後、窒素気流下80まで冷却し、攪拌しながらメタノール10mLを加え、N / 100水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた。

10

20

30

40

50

ポリアミド樹脂の数平均分子量は、アミノ末端基濃度及びカルボキシル末端基濃度の定量値から次式により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 \times 1,000,000 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$$

$[\text{NH}_2]$: アミノ末端基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)

$[\text{COOH}]$: カルボキシル末端基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)

【0050】

(3) 変性ポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w)

変性ポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w) は、Waters 製「GPC/V2000」を用いて測定した。測定は、o-ジクロロベンゼンを溶離液として使い、145 の雰囲気下における GPC 測定により行った。変性ポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w) は、別途測定した標準ポリスチレンの測定結果から得られた検量線により校正を行うことにより求めた。

10

【0051】

(4) 変性ポリオレフィン樹脂の無水マレイン酸変性率 (質量%)

変性ポリオレフィン樹脂の無水マレイン酸変性率は、JIS K0070 に準拠して、中和滴定により測定した。無水マレイン酸変性ポリオレフィン 1 g を精秤し、キシレン 100 mL に約 120 で攪拌溶解した。完全に溶解した後、フェノールフタレイン溶液を加え、予め正確な濃度を求めた 0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を用いて中和滴定を行った。0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液の滴下量 (T) [mL]、0.1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター (f)、水酸化カリウムの式量 56.11 の $1/10$ (5.611)、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの質量 (S) [g] から式 (1) により酸価 [mg/g] を算出した。

20

$$\text{酸価} = T \times f \times 5.611 / S \quad \dots (1)$$

得られた酸価の値から、無水マレイン酸変性率 (質量%) を算出した。

【0052】

(5) 示差走査熱量測定 (ガラス転移温度、結晶化温度及び融点)

示差走査熱量の測定は JIS K7121、K7122 に準じて行った。示差走査熱量計 ((株) 島津製作所製、商品名: 「DSC-60」) を使い、各試料を DSC 測定パンに仕込み、窒素雰囲気下にて昇温速度 10 / 分で 300 まで昇温し、急冷する前処理を行った後に測定を行った。測定条件は、昇温速度 10 / 分で、300 で 5 分保持した後、降温速度 -5 / 分で 100 まで測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_{ch} 及び融点 T_m を求めた。

30

【0053】

(6) 柔軟性

実施例及び比較例で得られた筒状成形体を直径 600 mm の巻き芯に巻き付けて、23 にて 24 時間放置した。その後の筒状成形体を巻き芯から外し、皺寄りが生じているかを目視にて評価した。

【0054】

(7) 石油臭気性 (燃料バリア性)

実施例及び比較例で得られた筒状成形体を直径 600 mm の巻き芯に巻き付けて、灯油で満たした容器内にその半周が灯油に浸漬するように固定し、23 にて 1 週間放置した。その後、灯油に浸漬させたままの状態、筒状成形体内に水道水を入れ、更に 24 時間放置した後、水道水を抜き出し、抜き出した水道水について灯油の臭気を評価した。

40

【0055】

製造例 1

(ポリアミド樹脂 b1-1 の製造)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約 3 L の反応容器にセバシン酸 800 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.613 g 及び酢酸ナトリウム 0.427 g を仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを 20 mL / 分で供給しながら 170 で溶解させた。230 まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン (MX

50

DA) (三菱ガス化学(株)製) 536 gを滴下し約2時間重合を行い、ポリアミド樹脂 b1-1を得た。 $r = 2.3$ 、 $[COOH] = 65.5 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 37.8 \mu eq/g$ 、 $Mn = 19361$ 、 $Tg = 60.0$ 、 $Tch = 119.3$ 、 $Tm = 191.3$ 。

【0056】

製造例2

(ポリアミド樹脂 b1-2の製造)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にセバシン酸 800 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.613 g及び酢酸ナトリウム 0.427 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170で溶融させた。250まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) (三菱ガス化学(株)製) 375 gと、パラキシリレンジアミン(PXDA) (三菱ガス化学(株)製) 161 gとの混合液(モル比(MXDA/PXDA) = 70/30)を滴下し約2時間重合を行い、ポリアミド樹脂 b1-2を得た。 $r = 2.2$ 、 $[COOH] = 81.8 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 26.9 \mu eq/g$ 、 $Mn = 18399$ 、 $Tg = 64.2$ 、 $Tch = 104.2$ 、 $Tm = 212.0$ 。

【0057】

製造例3

(ポリアミド樹脂 b1-3の製造)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にアジピン酸 730.8 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.6322 g及び酢酸ナトリウム 0.4404 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170で溶融させた。250まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) (三菱ガス化学(株)製) 681.0 gを滴下し約2時間重合を行い、ポリアミド樹脂 b1-3を得た。 $r = 2.1$ 、 $[COOH] = 98.3 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 31.4 \mu eq/g$ 、 $Mn = 15420$ 、 $Tg = 87.9$ 、 $Tch = 155$ 、 $Tm = 237.4$ 。

【0058】

製造例4

(ポリアミド樹脂 b1-4の製造)

攪拌機、窒素ガス導入口、縮合水排出口を備えた容積約3Lの反応容器にアジピン酸 731 g、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.632 g及び酢酸ナトリウム 0.440 gを仕込み、容器内を十分窒素置換した後、窒素ガスを20ml/分で供給しながら170で溶融させた。275まで徐々に昇温しながら、そこへメタキシリレンジアミン(MXDA) (三菱ガス化学(株)製) 476.7 gとパラキシリレンジアミン(PXDA) (三菱ガス化学(株)製) 204.3 gとの混合液(モル比(MXDA/PXDA) = 70/30)を滴下し約2時間重合を行い、ポリアミド樹脂 b1-4を得た。 $r = 2.07$ 、 $[COOH] = 55.70 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 64.58 \mu eq/g$ 、 $Mn = 16623$ 、 $Tg = 89.0$ 、 $Tch = 135.0$ 、 $Tm = 257.0$ 。

【0059】

製造例5

(ポリアミド樹脂組成物 B-1の製造)

製造例1で得たポリアミド樹脂 b1-1と変性ポリオレフィン b2-1とを、ポリアミド樹脂 b1-1 100質量部に対して変性ポリオレフィン b2-1 11質量部の配合比でドライブレンドした後、ニーディングディスクからなる混練部を有する直径28mmのスクリュウ、真空ベントならびにストランドダイを備える二軸押出機にて、シリンダー温度280で溶融混練し、ポリアミド樹脂組成物 B-1を得た。

なお、変性ポリオレフィン b2-1は、ダウ・ケミカル・カンパニー社製「AMPLIFY GR204」であり、ダウ・ケミカル・カンパニー社のカタログによれば、密度0.954 g/cm³の無水マレイン酸変性高密度ポリエチレンである。無水マレイン酸変

10

20

30

40

50

性率は1質量%であり、重量平均分子量Mwを測定した結果、 $Mw = 76,100$ であった。

【0060】

製造例6

(ポリアミド樹脂組成物B-2の製造)

変性ポリオレフィンb2-1を変性ポリオレフィンb2-2に変更したこと以外は製造例5と同様にしてポリアミド樹脂組成物B-2を得た。

なお、変性ポリオレフィンb2-2は、デュポン社製「FUSABOND E265」であり、デュポン社のカタログによれば、密度 0.95 g/cm^3 の酸無水物変性高密度ポリエチレンである。無水マレイン酸変性率は1質量%であり、重量平均分子量Mwを測定した結果、 $Mw = 119,000$ であった。

10

【0061】

製造例7

(ポリアミド樹脂組成物B-3の製造)

変性ポリオレフィンb2-1を変性ポリオレフィンb2-3に変更したこと以外は製造例5と同様にしてポリアミド樹脂組成物B-3を得た。

なお、変性ポリオレフィンb2-3は、日本ポリエチレン(株)製「アドテックスL6100M」であり、日本ポリエチレン(株)のカタログによれば、密度 0.92 g/cm^3 の酸無水物変性高密度ポリエチレンである。無水マレイン酸変性率は0.8質量%であった。

20

【0062】

製造例8

(ポリアミド樹脂組成物B-4の製造)

変性ポリオレフィンb2-1を変性ポリオレフィンb2-4に変更し、ポリアミド樹脂b1-1と変性ポリオレフィンb2-4との配合比を、ポリアミド樹脂b1-1 100質量部に対して変性ポリオレフィンb2-4 5質量部に変更したこと以外は製造例5と同様にしてポリアミド樹脂組成物B-4を得た。

なお、変性ポリオレフィンb2-4は、デュポン社製「FUSABOND N498」であり、デュポン社のカタログによれば、密度 0.86 g/cm^3 の酸無水物変性高密度ポリエチレンである。無水マレイン酸変性率は0.5質量%であった。

30

【0063】

製造例9

(ポリアミド樹脂組成物B-5の製造)

ポリアミド樹脂b1-1と変性ポリオレフィンb2-4との配合比を、ポリアミド樹脂b1-1 100質量部に対して変性ポリオレフィンb2-4 11質量部に変更したこと以外は製造例8と同様にしてポリアミド樹脂組成物B-5を得た。

【0064】

製造例10

(ポリアミド樹脂組成物B-6の製造)

ポリアミド樹脂b1-1と変性ポリオレフィンb2-4との配合比を、ポリアミド樹脂b1-1 100質量部に対して変性ポリオレフィンb2-4 25質量部に変更したこと以外は製造例8と同様にしてポリアミド樹脂組成物B-6を得た。

40

【0065】

製造例11

(ポリアミド樹脂組成物B-7の製造)

製造例2で得たポリアミド樹脂b1-2と変性ポリオレフィンb2-2とを、ポリアミド樹脂b1-2 100質量部に対して変性ポリオレフィンb2-2 11質量部の配合比でドライブレンドした後、ニーディングディスクからなる混練部を有する直径28mmのスクリー、真空ペントならびにストランドダイを備える二軸押出機にて、シリンダー温度280で溶融混練し、ポリアミド樹脂組成物B-7を得た。

50

【 0 0 6 6 】

製造例 1 2

(ポリアミド樹脂組成物 B - 8 の製造)

製造例 3 で得たポリアミド樹脂 b 1 - 3 と変性ポリオレフィン b 2 - 2 とを、ポリアミド樹脂 b 1 - 3 1 0 0 質量部に対して変性ポリオレフィン b 2 - 2 1 1 質量部の配合比でドライブレンドした後、ニーディングディスクからなる混練部を有する直径 2 8 mm のスクリュウ、真空ベントならびにストランドダイを備える二軸押出機にて、シリンダー温度 2 8 0 で溶融混練し、ポリアミド樹脂組成物 B - 8 を得た。

【 0 0 6 7 】

製造例 1 3

(ポリアミド樹脂組成物 B - 9 の製造)

製造例 4 で得たポリアミド樹脂 b 1 - 4 と変性ポリオレフィン b 2 - 1 とを、ポリアミド樹脂 b 1 - 4 1 0 0 質量部に対して変性ポリオレフィン b 2 - 1 1 1 質量部の配合比でドライブレンドした後、ニーディングディスクからなる混練部を有する直径 2 8 mm のスクリュウ、真空ベントならびにストランドダイを備える二軸押出機にて、シリンダー温度 2 8 0 で溶融混練し、ポリアミド樹脂組成物 B - 9 を得た。

【 0 0 6 8 】

製造例 1 4

(ポリアミド樹脂組成物 B - 1 0 の製造)

ポリアミド樹脂 b 1 - 1 と変性ポリオレフィン b 2 - 1 との配合比を、ポリアミド樹脂 b 1 - 1 1 0 0 質量部に対して変性ポリオレフィン b 2 - 1 3 質量部に変更したこと以外は製造例 5 と同様にしてポリアミド樹脂組成物 B - 1 0 を得た。

【 0 0 6 9 】

製造例 1 5

(ポリアミド樹脂組成物 B - 1 1 の製造)

ポリアミド樹脂 b 1 - 1 と変性ポリオレフィン b 2 - 1 との配合比を、ポリアミド樹脂 b 1 - 1 1 0 0 質量部に対して変性ポリオレフィン b 2 - 1 3 3 質量部に変更したこと以外は製造例 5 と同様にしてポリアミド樹脂組成物 B - 1 1 を得た。

【 0 0 7 0 】

製造例 1 6

(ポリアミド樹脂組成物 B - 1 2 の製造)

変性ポリオレフィン b 2 - 1 を変性ポリオレフィン b 2 - 5 に変更したこと以外は製造例 5 と同様にしてポリアミド樹脂組成物 B - 1 2 を得た。

なお、変性ポリオレフィン b 2 - 5 は、アルケマ社製「 A P O L H Y A L P 2 1 H 」であり、アルケマ社のカタログによれば、密度 0.99 g/cm^3 の PA 6 グラフト変性高密度ポリオレフィンである。

【 0 0 7 1 】

製造例 1 7

(ポリアミド樹脂組成物 B - 1 3 の製造)

ポリアミド樹脂 b 1 - 1 と変性ポリオレフィン b 2 - 5 との配合比を、ポリアミド樹脂 b 1 - 1 1 0 0 質量部に対して変性ポリオレフィン b 2 - 5 2 5 質量部に変更したこと以外は製造例 1 6 と同様にしてポリアミド樹脂組成物 B - 1 3 を得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 3 ~ 4

ポリオレフィン層 (A) を形成するポリエチレン (日本ポリエチレン (株) 製「ノバテック LL UF 2 4 0」。日本ポリエチレン (株) のカタログによれば、密度 0.920 g/cm^3 、融点 1 2 3 である。)、及びポリアミド樹脂組成物層 (B) を形成するポリアミド樹脂組成物を表 1 に示すとおり用い、2 台の押出機と、2 種 3 層の多層構造体を形成する流路とを備えた多層チューブ押出成形機にて、表 1 に示す成形温度で筒状成形体を成形した。

10

20

30

40

50

この筒状成形体は、厚み5mmで、内側から(A)層/(B)層/(A)層の層構成であり、筒状成形体の外径は30mm、内径は20mmで、(B)層の厚みは0.2mm、内側及び外側の(A)層の厚みが均等になるように成形した。

得られた筒状成形体について前述の評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

比較例1

ポリエチレン(日本ポリエチレン(株)製「ノバテックLL UF240」)を用い、1台の押出機からなる単層チューブ押出成形機にて、表1に示す成形温度で筒状成形体を成形した。

この筒状成形体は、厚み5mmで、外径は30mm、内径は20mmとなるように成形した。得られた筒状成形体について前述の評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

比較例2

ポリアミド樹脂組成物層(B)を形成するポリアミド樹脂組成物B-1を、製造例1で得たポリアミド樹脂b1-1に変更したこと以外は実施例1と同様にして筒状成形体を成形し、得られた筒状成形体について前述の評価を行った。結果を表1に示す。

【0075】

【表1-1】

表1(1/2)

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオレフィン層(A)		PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
ポリアミド樹脂組成物層(B)		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
ポリアミド樹脂(b-1)		b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-2	b1-3
ジアミン (モル比)	キシリレンジアミン	100	100	100	100	100	100	100	100
	MXDA:PXDAモル比	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	70:30	100:0
ジカルボン酸 (モル比)	アジピン酸	0	0	0	0	0	0	0	100
	セバシン酸	100	100	100	100	100	100	100	0
物性	相対粘度 η_r	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1
	融点 T_m (°C)	191.3	191.3	191.3	191.3	191.3	191.3	212.0	237.4
	数平均分子量 M_n	19361	19361	19361	19361	19361	19361	18399	15420
変性ポリオレフィン樹脂(b-2)		b2-1	b2-2	b2-3	b2-4	b2-4	b2-4	b2-2	b2-2
種類		AMPLIFY GR204	Fusabond E265	アトテックス L6100M	Fusabond N498	Fusabond N498	Fusabond N498	Fusabond E265	Fusabond E265
密度(g/cm ³)		0.954	0.95	0.92	0.86	0.86	0.86	0.95	0.95
無水マレイン酸変性率(質量%)		1	1	0.8	0.5	0.5	0.5	1	1
含有量*1		11	11	11	5	11	25	11	11
筒状成形体 (厚み5mm)	層構成	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
	(B)層厚み(mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
成形温度	(A)層押出温度(°C)	200	200	200	200	200	200	200	200
	(B)層押出温度(°C)	240	240	240	240	240	240	260	270
	積層後流路温度(°C)	240	240	240	240	240	240	260	270
評価	柔軟性	皺寄り		なし	なし	なし	なし	なし	なし
		燃料 バリア性	石油臭気	1ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし
	6ヶ月			なし	なし	なし	なし	なし	なし
	12ヶ月			なし	なし	なし	なし	なし	若干有り

MXDA:メタキシリレンジアミン

PXDA:パラキシリレンジアミン

*1:ポリアミド樹脂(b-1)100質量部に対する質量部

【0076】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

表1 (2/2)

		実施例			比較例				
		9	10	11	1	2	3	4	
ポリオレフィン層(A)		PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	
ポリアミド樹脂組成物層(B)		B-9	B-12	B-13	-	b1-1	B-10	B-11	
ポリアミド樹脂(b-1)		b1-4	b1-1	b1-1		b1-1	b1-1	b1-1	
ジアミン (モル比)	キシリレンジアミン	100	100	100		100	100	100	
	MXDA:PXDAモル比	70:30	100:0	100:0		100:0	100:0	100:0	
ジカルボン酸 (モル比)	アジピン酸	100	0	0		0	0	0	
	セバシン酸	0	100	100		100	100	100	
物性	相対粘度 η_r	2.07	2.3	2.3		2.3	2.3	2.3	
	融点 T_m (°C)	257.0	191.3	191.3		191.3	191.3	191.3	
	数平均分子量 M_n	16623	19361	19361		19361	19361	19361	
変性ポリオレフィン樹脂(b-2)		b2-1	b2-5	b2-5		-	-	b2-1	b2-1
種類		AMPLIFY GR204	Apolhya LP21H	Apolhya LP21H	AMPLIFY GR204			AMPLIFY GR204	
密度 (g/cm ³)		0.954	0.99	0.99	0.954			0.954	
無水マレイン酸変性率(質量%)		1	-	-	1			1	
含有量 *1		11	11	25	3			33	
筒状成形体 (厚み5mm)	層構成	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	
	(B)層厚み(mm)	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	
成形温度	(A)層押出温度(°C)	200	200	200	200	200	200	200	
	(B)層押出温度(°C)	280	240	240	-	240	240	240	
	積層後流路温度(°C)	280	240	240	-	240	240	240	
評価	柔軟性	皺寄り			なし	有り	有り	押出不良	
	燃料 バリア性	石油臭気	1ヶ月	なし	なし	なし	有り		なし
			6ヶ月	なし	なし	なし	-		なし
			12ヶ月	なし	なし	若干有り	-		なし

MXDA:メタキシリレンジアミン

PXDA:パラキシリレンジアミン

*1:ポリアミド樹脂(b-1)100質量部に対する質量部

【 0 0 7 7 】

比較例 1 より、従来のポリエチレン単層の筒状成形体は、内部に石油が浸透して水道水に石油臭がつき燃料バリア性に劣ることがわかる。

また、比較例 2 から、ポリアミド樹脂組成物層 (B) の代わりに、キシリレンジアミンに由来する構成単位を含むポリアミドからなる層を有する筒状成形体は、柔軟性に劣ることがわかる。

また、比較例 3 から、変性ポリオレフィン (b - 2) の含有量が少なすぎると筒状成形体の柔軟性に劣ることがわかる。比較例 4 から、変性ポリオレフィン (b - 2) の含有量が多すぎると筒状成形体の成形加工性に劣り、押出不良が発生することがわかる。

これらに対して、実施例 1 ~ 1 1 では、皺寄りが無く、水道水に石油臭がしないことから、筒状成形体がポリアミド樹脂組成物層 (B) を有することで、柔軟性と燃料バリア性の両方に優れることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 8 】

本発明の多層構造体は、ポリオレフィン製の優れた柔軟性を損なわず、柔軟性及び燃料バリア性に優れた多層構造体である。そのため、灯油等の燃料の浸透を防ぐことができるため地中に埋設される水道配管、特に供水用の水道配管として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 三田寺 淳

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開2002-276863(JP,A)
特開2006-001280(JP,A)
特表平08-502806(JP,A)
特開昭62-081437(JP,A)
特開2002-340242(JP,A)
特開2007-106131(JP,A)
特開2008-120076(JP,A)
特開2004-299397(JP,A)
特開平02-022050(JP,A)
特開2007-177208(JP,A)
国際公開第2013/002071(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

F16L 9/00-11/26