

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년03월27일
B32B 27/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0563794
	(24) 등록일자	2006년03월17일

(21) 출원번호	10-2002-0073305	(65) 공개번호	10-2003-0043694
(22) 출원일자	2002년11월23일	(43) 공개일자	2003년06월02일

(30) 우선권주장	0115184	2001년11월23일	프랑스(FR)
------------	---------	-------------	---------

(73) 특허권자	아르끄마 프랑스 92800 뿐또 꾸르 미슐레 4/8
-----------	---------------------------------

(72) 발명자	야마모또준 일본도쿄도지요다꾸기오이쵸3-23아토피나저팬나이 메르찌 케조아킴 프랑스27000에브뢰뤼드리이세39
----------	--

말템므크리스또프 프랑스78120랑부이예아브뉘뒤마레살포슈48

(74) 대리인	특허법인코리아나
----------	----------

심사관 : 김성식

(54) 폴리아미드 및 EVOH 배리어층을 포함하는 가황탄성중합체로 구성된 튜브

요약

본 발명은 외측에서 내부 방사방향으로 하기의 층들을 포함하는 다층 튜브에 관한 것이다 :

- 외층을 형성하는 가황 탄성중합체의 제 1 층,
- EVOH 또는 EVOH-기재 혼합물의 제 2 층,
- 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 매트릭스를 가진 폴리올레핀 (B)의 혼합물의 제 3 층,
- 임의적으로, 가황 탄성중합체의 내층,

층들은 연속적이며, 이들의 각 접촉영역에서 상호간 접착된다.

제 1 층과 제 2 층 사이에 타이층을 위치시키는 것과 마찬가지로 임의의 내층과 제 3 층사이에 타이층을 위치시키는 것이 가능하다.

본 발명의 튜브는 또한, 예컨대, 폴리에스테르 또는 금속 와이어로 구성된 직물유형의 강화층을 포함할 수 있으며, 이 층은 제 1 층과 제 2 층 사이에 위치시킨다. 이 강화층은 타이층과 EVOH 층 사이 또는 타이층과 외층 사이에 존재할 수 있거나, 또는 타이층은 강화층의 간극에 위치시킬 수 있다.

본 발명의 튜브는 8mm 내지 25cm 의 외측직경을 가질 수 있다. EVOH 층의 두께는 10 내지 200 μm 일 수 있고, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 (B)의 혼합물의 두께는 25 내지 500 μm 이며, 임의의 타이층의 두께는 10 내지 100 μm 이다.

상기 튜브는 에어 컨디셔닝 시스템내 유체에 대하여 사용한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리아미드-기재 및 EVOH 배리어(barrier)층을 포함하는 가황 탄성중합체로 구성된 튜브에 관한 것이다.

본 발명은 에어 컨디셔닝 시스템에서의 유체에 유용하다. 이는 또한 휘발성 물질을 함유하는 액체 및 이러한 액체에서 휘발성 물질이 고갈되는 것을 방지하는데 유용하다. 본 발명은 또한 엔진내 냉각액 및 오일에 유용하다. 본 발명의 튜브는 예컨대 하기의 유형이다 :

고무(외층)/EVOH/ 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 및 폴리아미드의 혼합물.

특히 EP 683 725 에는 연속적으로 PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드)로 구성된 내층, 공압출 타이(tie) 및 가황 탄성중합체로 구성된 외층으로 구성된 호오스가 기재되어 있다. 이것은 공격적 화학 유체에 대해 양호한 저항성을 보이며, 많은 유체, 특히, 페트롤 및 에어 컨디셔닝 서킷에서 사용하는 유체를 차단하는 이점을 갖는다. 그러나 이것은 저온에서 부서지기 쉽다. PVDF 의 충격강도를 향상시키는 것은 알려져 있으나, 이것은 이의 화학적 저항성 및 이의 차단 특성을 손상시킨다.

종래기술에는 자동차 페트롤에 대한 폴리아미드 외층을 갖는 많은 튜브가 기재되어 있다. 따라서, 특히 출원 EP 0 731 308 에는 페트롤 수송을 위한 폴리아미드 및 EVOH 를 기재로 하는 튜브가 개시되어 있다. 이 튜브는 각각 PA-12 외층, 그라프트화 폴리올레핀인 바인더층, EVOH 층 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 및 폴리이미드의 혼합물을 포함하는, 페트롤과 접촉하는 내층을 포함하는 4-층 구조를 가질 수 있다.

특히 EP 428833 에는 각각 PA-12 외층, 그라프트화 폴리올레핀인 바인더 층 및 페트롤과 접촉하는 EVOH 내층을 포함하는 3-층 튜브가 기재되어 있다.

특히 EP 428834 및 EP 477606 에는 각각 PA-12 외층, 그라프트화 폴리올레핀인 바인더 층, PA-6 층, EVOH 층 및 페트롤과 접촉하는 PA-6 내층을 포함하는 5-층 튜브가 기재되어 있다.

특히 US 5038833 에는 PA-12 외층, EVOH 층 및 페트롤과 접촉하는 PA-12 내층을 포함하는 3-층 튜브가 기재되어 있다.

특히 EP 1 036 967 에는 내측에서 외부 방사방향으로 하기를 포함하는 것을 특징으로하는, 폴리아미드-기재 다층 튜브가 기재되어 있다 :

- 폴리아미드 매트릭스를 가진 폴리올레핀 및 폴리아미드의 혼합물 또는 폴리아미드로 형성된 내층 (이 내층은 $10^6 \Omega/\text{㎟}$ 만의 표면저항성을 생성하는 전기전도성 카본 블랙으로 구성된 분산 충전제를 포함한다);

- 폴리아미드 매트릭스를 가진 폴리올레핀 및 폴리아미드의 혼합물 또는 폴리아미드로 형성된 중간층 (이 층은 임의의 전기전도성 카본 블랙 또는 이러한 카본블랙을 전기적으로 유효한 양으로 갖지 않는다);

- EVOH 층;

- 타이층;

- 폴리아미드 외층,

상기의 층들은 이들의 각각의 접촉영역에서 상호간 접착된다. 이 튜브는 매우 양호한 기계적 특성을 가지며, 폐트롤에 불투과적이다.

폴리아미드 외층을 갖는 상기의 모든 튜브는 에어 컨디셔닝 유체용으로는 너무 비싸다. 이는 이러한 튜브는 폐트롤의 접화성 면에서, 매우 가혹한 기계적 조건에 견디도록 고안되었고, 이러한 기계적 거동은 에어 컨디셔닝 유체에는 필요하지 않기 때문이다. 또한, 이러한 폴리아미드-기재 튜브는 너무 강성이어서, 이를 자동차에 설치하는 것은 어렵다. 8 mm 의 외측 직경이면 충분하기 때문에, 상기 튜브는 폐트롤에는 적합하나, 에어 컨디셔닝을 위해서는 직경은 더 커질 수 있다.

현재 개발된 것은 EVOH 층 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 및 폴리아미드의 혼합물 층을 포함하는 가황 탄성 중합체 (고무)로 구성된 튜브이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 외측에서 내부 방사방향으로 하기를 포함하는 다층 튜브에 관한 것이다 :

- 외층을 형성하는 가황 탄성중합체의 제 1 층,

- EVOH 또는 EVOH-기재 혼합물의 제 2 층,

- 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 (B)의 혼합물의 제 3 층,

- 임의적으로, 가황 탄성중합체의 내층,

층들은 연속적이며, 이들의 각 접촉 영역에서 상호간 접착된다.

또한 타이층을 제 1 층과 제 2 층의 사이에서와 마찬가지로 임의의 내층과 제 3 층의 사이에 위치시킬 수 있다.

본 발명의 튜브는 또한, 예컨대, 폴리에스테르 또는 금속와이어로 구성된 직물형태의 강화층을 포함할 수 있으며, 이 층은 제 1 층과 제 2 층의 사이에 위치시킨다. 상기 강화층은 타이층과 EVOH 층 사이 또는 타이층과 외층 사이에 위치시키거나, 또는 타이층은 강화층의 간극에 위치시킬 수 있다.

본 발명의 튜브는 8 mm 내지 25 cm 의 외측 직경을 가질 수 있다. EVOH 층의 두께는 10 내지 200 μm 일 수 있고, 폴리아미드 (A) 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 (B)의 혼합물의 두께는 25 내지 500 μm 이며, 임의의 타이의 두께는 10 내지 100 μm 이다.

이러한 튜브는 공압출하여 제조할 수 있다. 각 층은 압출기를 이용하여 용융상태로 튜브를 형성하는 동심 스트립을 생성하는 공압출 헤드에 도입시킨다. 이 기술은 그 자체로 공지되어 있다. 이어서 튜브를 오븐 또는 가열 터널을 통과시켜 탄성중합체의 가황화(가교)를 실시한다. 튜브가 형성되기 전에 가황화를 유발하지 않고, 무엇보다도 압출기가 블록킹되는 것을 방지하기 위하여, 탄성중합체의 스트립이 충분히 낮은 온도(통상적으로 약 80 내지 120°C)에서 유지되는 공압출 헤드를 공압출 동안 사용하는 것이 권장된다. 또한, 제 1 탄성중합체 층을 포함하지 않는 튜브를 공압출하여 제조한 후, 이 튜브를 "자켓팅(jacketing)" 장치 또는 "크로스헤드(crosshead)"로 불리우는 장치를 통과시켜 튜브에 탄성중합체 층을 피복하는 것이 가능하다. 이어서 요구되는 것은, 상기와 같이, 오븐 또는 가열 터널에 튜브를 통과시켜 탄성중합체를 가황화 (가교)

시키는 것이다. 만일 튜브가 가황화 탄성중합체의 내층을 포함하면, 공정은 단지 이층 만으로 구성된 튜브를 제조하는 것으로 출발하고, 이어서 이것을 가황화시키고, 다시 "자켓팅" 또는 "크로스헤드"라 불리우는 장치를 통과시켜, 기타 모든 층들을 피복시키고, 탄성중합체의 층은 별도로하여, 공정을 상기와 같이 지속시킨다.

발명의 구성 및 작용

가황 탄성중합체의 외층과 관련하여, 본 발명을 수행하는데 적합한 가황성 합성 또는 천연 탄성중합체는 당업자에게 주지되어 있고, 본 발명의 정의에서 용어 "탄성중합체"는 여러 탄성중합체의 혼합물로 구성될 수 있음을 의미한다.

이러한 탄성중합체 또는 탄성중합체의 혼합물은 50% 미만, 통상적으로 5% 내지 40%, 바람직하게는 30% 미만의 압축 세트(CS)(100°C)를 갖는다.

이러한 탄성중합체들 중에서, 천연 고무, 고 함량의 cis 이중결합을 갖는 폴리이소프렌, 스티렌/부타디엔 공중합체 기재의 중합화 에멀젼, 니켈, 코발트, 티타늄 또는 네오디뮴 촉매작용으로 수득된 고 함량의 cis 이중결합을 갖는 폴리부타디엔, 할로겐화 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체, 할로겐화 부틸 고무, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체, 스티렌/이소프로펜 블록 공중합체, 상기 중합체의 할로겐화물, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴 탄성중합체, 플루오로탄성중합체, 클로로프렌 및 에피클로로히드린 고무를 예로 들 수 있다.

만일 본 발명의 튜브가 타이층을 포함하지 않는다면, 탄성중합체는 관능화 탄성중합체, 아크릴레이트 단위체를 갖는 탄성중합체, 할로겐화 탄성중합체 및 에피클로로히드린 고무로부터 선택하는 것이 권장된다. 관능화 탄성중합체에 있어서, 관능기는 유리하게는 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 관능기이다. 전술한 탄성중합체가 카르복실산 라디칼 또는 상기 산으로부터 유도된 무수물 라디칼을 포함하지 않는 경우(이는 대부분의 탄성중합체에 대한 경우이다), 상기 라디칼은 전술한 탄성중합체를 공지의 방법으로 그라프트화시켜 제공하거나, 탄성중합체, 예컨대, 아크릴산과 같은 아크릴 단위체를 포함하는 탄성중합체와의 혼합물로 제공될 것이다. 전술한 가황성 탄성중합체는 바람직하게는 상기 탄성중합체 대하여 0.3% 내지 10%의 카르복실산 또는 디카르복실산 무수물 라디칼의 중량 함량을 갖는다.

마찬가지로, 아크릴레이트 단위체 또는 관능기를 갖지 않고, 할로겐화되지 않았으며, 에피클로로히드린 고무가 아닌 탄성중합체와 관능화 탄성중합체, 아크릴레이트 단위체를 포함하는 탄성중합체, 할로겐화 탄성중합체 및 에피클로로히드린 고무로부터 선택한 탄성중합체를 혼합하는 것이 가능하다.

선택할 수 있는 전술한 탄성중합체들 중에는 단독 또는 혼합물로서 하기의 군에 포함된 것이 포함된다 : 카르복실화 니트릴 탄성중합체, 아크릴 탄성중합체, 카르복실화 폴리부타디엔, 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체 (이들은 그라프트화되었다), 또는 이러한 중합체와 그라프트화되지 않은 동일한 탄성중합체, 예컨대, 니트릴 고무, 폴리부타디엔 및 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체의 혼합물.

본 발명에 적합한 가황화 시스템은 당업자에게는 주지되어 있어, 본 발명은 하나의 특정 유형의 시스템에 국한되지 않는다.

탄성중합체가 불포화 단량체 (부타디엔, 이소프렌, 비닐 노르보르넨, 등)을 기재로 하는 경우, 네 유형의 가황 시스템을 언급할 수 있다 :

- 디티오카르바메이트 (아연 디메틸디티오카르바메이트, 텔루륨 디메틸디티오카르바메이트 등), 술펜아미드 등의 금속염과 같은 통상의 촉진제와 배합된 황으로 구성된 황 시스템(이 시스템은 또한 스테아르산과 배합된 산화아연을 포함할 수 있다);
- 가교로 사용되는 황의 대부분이 전술한 유기황 화합물과 같은 함황 분자로부터 유도되는 황 도너 시스템;
- 염화주석 또는 산화아연과 같은 촉진제와 배합된, 할로겐화될 수 있는 이관능성 페놀-포름알데히드 수지로 구성된 페놀계 수지 시스템;
- 페옥시드 시스템: 임의의 자유라디칼 도너는(디쿠밀 페옥시드 등) 산화아연 및 스테아르산과의 조합에서 사용될 수 있다.

탄성중합체가 아크릴(산 또는 에폭시 관능기 또는 가교를 가능케하는 임의의 기타 반응성 관능기를 가진 폴리부틸 아크릴레이트)이면, 통상의 디아민-기재 가교화제를 사용하거나(오르토톨루이딜 구아니딘, 디페닐구아니딘 등) 또는 차단된 디아민(헥사메틸렌디아민 카르바메이트 등)을 사용한다.

탄성중합체 조성물은 카본블랙, 실리카, 카울린, 알루미나, 클레이, 탈크, 쇼크 등과 같은 충전제를 첨가하여 특정의 특별한 특성(예, 기계적 특성에서의 향상)에 대하여 개질시킬 수 있다. 이러한 충전제는 실란, 폴리에틸렌 글리콜 또는 임의의 기타 커플링 분자로 표면처리할 수 있다. 통상적으로, 충전제의 함량(중량부)은 탄성중합체의 100 부당 5 내지 100 부이다.

또한, 조성물은 석유, 프탈산 에스테르 또는 세박산 에스테르로부터 유도된 광물유와 같은 가소화제, 임의로 카르복실화된 저중량 폴리부타디엔과 같은 액체 중합성 가소화제 및 당업자에게 공지된 기타 가소화제로 유연화시킬 수 있다.

사용하는 가황화제 조합물은 제 1 층 또는 타이층으로부터 탄성중합체 층의 분리에 대한 저항과 관련하여 양호한 특성을 가져오는 비율로 탄성중합체를 완전하게 가교시켜야 하는 것이다.

제 2 층에 있어서, EVOH 공중합체는 또한 비누화 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체로 불리운다. 본 발명에 따라 사용하는 비누화 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체는 20 내지 70 mol%, 바람직하게는 25 내지 70 mol% 의 에틸렌 함량을 갖는 공중합체이며, 이의 비닐 아세테이트 성분의 비누화도는 95 mol% 이하이다. 20 mol% 미만의 에틸렌 함량으로는, 고습의 조건하에서의 차단 특성은 요망되는 것만큼 높지 않으며, 70 mol% 를 초과하는 에틸렌 함량은 감소된 차단 특성을 가져온다. 비누화도 또는 가수분해도가 95 mol% 미만이면, 차단 특성이 손상된다.

용어 "차단 특성"은 가스, 액체 및 특히 산소 및 자동차에 경우에는 페트롤에 대한 불투과성을 의미한다. 본 발명은 좀더 구체적으로는 자동차용 페트롤 차단에 관한 것이다.

이러한 비누화 공중합체중에서, 0.5 내지 100 g/10 min 범위내의 용융유동지수를 갖는 공중합체가 특히 유용하다. 유리하게는, MFI(용융유동지수)는 5 내지 30 g/10 min (230°C/2.16 kg)이 되도록 선택한다.

이러한 비누화 공중합체는 α-올레핀, 예컨대, 프로필렌, 이소부텐, α-옥텐, α-도데센, α-옥타데센, 등, 불포화 카르복실산 또는 이의 염, 부분 알킬 에스테르, 완전 알킬 에스테르, 니트릴, 상기 산의 아미드 및 무수물, 및 불포화 술폰산 또는 이의 염을 포함한, 소량의 기타 공단량체 성분을 함유할 수 있음이 공지되어 있다.

EVOH-기재 혼합물에 있어서, 이것은 EVOH 가 매트릭스를 형성하는 정도의 것이다. 즉, EVOH 는 혼합물의 40 중량% 이상, 바람직하게는 50% 이상을 차지한다. 혼합물의 기타 성분은 폴리올레핀, 폴리아미드 및, 임의적으로, 관능성 중합체로부터 선택한다.

제 2 층의 상기 EVOH-기재 혼합물의 제 1 의 예로서, 하기를 포함하는 하기 조성물을 들 수 있다(중량기준):

- 55 내지 99.5 부의 EVOH 공중합체;
- 0.5 내지 45 부의 폴리프로필렌 및 상용화제(이의 비율은 폴리프로필렌의 양 대 상용화제의 양의 비가 1 내지 5 가 되는 정도의 것이다).

유리하게는, EVOH 의 MFI 대 폴리프로필렌의 MFI 비는 5 초과, 바람직하게는 5 내지 25 이다. 유리하게는, 폴리프로필렌의 MFI 는 0.5 내지 3 g/10 min (230°C/2.16 kg)이다. 하나의 유리한 구현예에 따라, 상용화제는 폴리아미드 그라프트를 보유한 폴리에틸렌이고, 이는 (i) 에틸렌과 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 의 공중합체와 (ii) 폴리아미드 사이의 반응으로부터 생성된다. 에틸렌과 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 의 공중합체(여기에서 X 는 공중합된다)는 에틸렌/말레산 무수물 공중합체 및 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체로부터 선택할 수 있으며, 이러한 공중합체는 0.2 내지 10 중량% 의 말레산 무수물 및 0 내지 40 중량% 의 알킬(메트)아크릴레이트를 함유한다. 또 하나의 유리한 구현예에 따라, 상용화제는 폴리아미드 그라프트를 보유하는 폴리프로필렌이며, 이는 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 를 포함하는 프로필렌공중합체 및 (ii) 폴리아미드 사이의 반응으로부터 생성된다. 유리하게는, X 는 그라프트화된다. 단량체 X 는 유리하게는 불포화 카르복실산 무수물, 예컨대, 말레산 무수물이다.

제 2 층의 상기 EVOH-기재 혼합물의 제 2 의 예로서, 하기를 포함하는 조성물을 들 수 있다 :

- 50 내지 98 중량% 의 EVOH 공중합체;
- 1 내지 50 중량% 의 폴리에틸렌; 및
- 1 내지 15 중량% 의, LLDPE 또는 메탈로센 폴리에틸렌 및 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 메탈로센 폴리에틸렌으로부터 선택된 중합체의 혼합물로 구성된 상용화제, (상기 혼합물은 불포화 카르복실산 또는 이러한 산의 관능성 유도체로 공그라프트화된다).

유리하게는, 상용화제는 MFI_{10}/MFI_2 비가 5 내지 20 가 되는 정도의 것이며, MFI_2 는 ASTM D1238 에 따라 측정한, 2.16 kg 하중하 190°C 에서의 용융유동지수이고, MFI_{10} 는 ASTM D1238 에 따라 측정한, 10 kg 하중하 190°C 에서의 용융유동지수이다.

제 2 층의 상기 EVOH-기재 혼합물의 제 3 의 예로는, 하기를 함유하는 조성물을 들 수 있다 :

- 50 내지 98중량% 의 EVOH 공중합체;
- 1 내지 50 중량% 의 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체; 및
- 1 내지 15 중량% 의, (i) 에틸렌과 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 의 공중합체와 (ii) 코폴리아미드 사이의 반응으로부터 생성된 상용화제.

유리하게는, 에틸렌과 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 의 공중합체 (여기에서 X 는 공중합된다)는 에틸렌/말레산 무수물 공중합체 또는 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 삼원공중합체이다. 유리하게는, 이러한 삼원공중합체는 0.2 내지 10 중량% 의 말레산 무수물 및 0 내지 40 중량% 의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

제 3 층의 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B) 의 혼합물에 있어서, 용어 " 폴리아미드 " 는,

- 하나 이상의 아미노산, 예컨대, 아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산 및 12-아미노도데칸산 또는 하나 이상의 락탐, 예컨대, 카프로락탐, 오에난토락탐 및 라우릴락탐;
- 디아민, 예컨대, 헥사메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 메타크실릴렌디아민, 비스-p(아미노크실로헥실) 메탄 및 트리메틸헥사메틸렌디아민의 하나 이상의 염 또는 혼합물과 이산, 예컨대, 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산, 세박산 및 도데칸디카르복실산의 축합으로 생성되는 생성물을 의미한다.

폴리아미드의 예로는, PA-6 및 PA-6,6 을 들 수 있다.

또한 코폴리아미드를 사용하는 것이 유리하다. 2 개 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 또는 2 개의 락탐 또는 락탐 및 알파,오메가-아미노카르복실산의 축합으로 생성되는 코폴리아미드를 예로 들 수 있다. 또한 하나 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 (또는 락탐), 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 축합으로부터 생성된 코폴리아미드를 예로 들 수 있다.

락탐의 예로는, 주환에 3 내지 12 개의 탄소원자를 가지며, 치환가능한 락탐을 들 수 있다. 예로는 β,β -디메틸프로프리오락탐, α,α -디메틸프로프리오락탐, 아밀로락탐, 카프로락탐, 카프릴락탐 및 라우릴락탐을 들 수 있다.

알파,오메가-아미노카르복실산의 예로는, 아미노운데칸산 및 아미노도데칸산을 들 수 있다. 디카르복실산의 예로는, 아디프산, 세박산, 이소프탈산, 부탄디오산, 1,4-시클로헥실디카르복실산, 테레프탈산, 술포이소프탈산의 소듐 또는 리튬염, 이량체화 지방산 (이 이량체화 지방산은 98% 이상의 이량체 함량을 가지며, 바람직하게는 수소화된다) 및 도데칸디오산 $HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$ 을 들 수 있다.

디아민은 탄소원자수 6 내지 12 의 지방족 디아민일 수 있거나, 아릴 디아민 및/또는 포화 시클릭 디아민일 수 있다. 예로는 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 테트라메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 1,5-디아미노헥산, 2,2,4-트리메틸-1,6-디아미노-헥산, 디아민 폴리올, 이소포론디아민 (IPD), 메틸펜타메틸렌-디아민 (MPDM), 비스(아미노시클로헥실)메탄 (BACM) 및 비스(3-메틸-4 아미노시클로헥실) 메탄 (BMACM)을 들 수 있다.

코폴리아미드의 예로는, 카프로락탐 및 라우릴락탐 (PA-6/12)의 공중합체, 카프로락탐, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 (PA-6/6,6)의 공중합체, 카프로락탐, 라우릴락탐, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 (PA-6/12/6,6)의 공중합체, 카프로락탐, 라우릴락탐, 11-아미노운데칸산, 아젤라산 및 헥사메틸렌디아민 (PA-6/6,9/1 1/12)의 공중합체, 카프로락탐, 라우릴락탐, 11-아미노운데칸산, 아디프산 및 헥사메틸렌디아민 (PA-6/6,6/11/12)의 공중합체 및 라우릴락탐, 아젤라산 및 헥사메틸렌디아민 (PA-6,9/12)의 공중합체를 들 수 있다.

유리하게는, 코폴리아미드는 PA-6/12 및 PA-6/6,6 으로부터 선택한다. 이러한 코폴리아미드의 이점은 이들의 용점이 PA-6 의 용점보다 낮다는 것이다.

또한 무용점의 임의의 무정형 폴리아미드를 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 폴리아미드 및 폴리아미드/폴리올레핀 혼합물의 MFI 는 폴리아미드의 용점보다 15 내지 20°C 의 온도에서 당해 기술의 규정에 따라 측정한다. PA-6 기재의 혼합물에 있어서, MFI 는 23°C/2.16 kg 에서 측정한다. PA-6,6 기재의 혼합물에 있어서, MFI 는 275°C/1kg 에서 측정한다.

폴리아미드 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 유리하게는, 폴리아미드의 MFI 는 1 내지 50 g/10 min 이다.

폴리아미드 (A)의 일부를 폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 가진 공중합체로 대체하는 것, 즉, 폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 하나 이상의 공중합체를 갖는 하나 이상의 상기 폴리아미드를 함유하는 혼합물을 이용하여 대체하는 것은 본 발명의 범위를 벗어나는 것은 아니다.

폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 공중합체는 특히 하기와 같은 반응성 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 반응성 말단을 갖는 폴리에테르 블록의 공축합으로부터 생성된다 :

- 1) 디아민 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록 및 디카르복실산 사슬 말단을 갖는 폴리옥시알킬렌 블록;
- 2) 폴리에테르디올이라 불리우는 지방족 디히드록시화 알파,오메가-폴리옥시알킬렌 블록의 시아노에틸화 및 수소화로 수득되는, 디아민 사슬 말단을 갖는 폴리옥시알킬렌 및 디카르복실산 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록;
- 3) 디카르복실산 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록 및 폴리에테르디올,

수득된 생성물은, 이와 같은 특별한 경우에서는, 폴리에테르에스테르아미드이다. 유리하게는, 이 공중합체를 사용한다.

디카르복실산 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록은, 예컨대, 사슬종결 디카르복실산의 존재하 알파,오메가-아미노카르복실산, 락탐 또는 디카르복실산 및 디아민의 축합으로부터 유도된다.

폴리에테르는, 예컨대, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG)일 수 있다. 후자는 또한 폴리테트라히드로푸란 (PTHF)으로 불리운다.

폴리아미드 블록의 수평균몰질량 \bar{M}_n 은 300 내지 15000, 바람직하게는 600 내지 5000 이다. 폴리에테르 블록의 질량 \bar{M}_n 은 100 내지 6000, 바람직하게는 200 내지 3000 이다.

폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 중합체는 또한 무작위로 분포된 단위체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 폴리에테르와 폴리아미드-블록 전구체를 동시 반응시켜 제조할 수 있다.

예컨대, 폴리에테르디올, 락탐 (또는 알파,오메가-아미노산) 및 사슬 종결 이산을 소량의 물의 존재하 반응시킬 수 있다. 매우 다양한 길이의 폴리에테르 블록 및 폴리아미드 블록을 주로 갖는 중합체가 수득되나, 또한 무작위 방식으로 반응하는 다양한 반응물이 중합체의 사슬을 따라 무작위로 분포되어 있다.

폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 상기 중합체는, 이것이 앞서 제조된 폴리아미드 및 폴리에테르 블록의 공중축 합 또는 일단계 반응으로부터 유도되는 것에 관계없이, 예컨대, 20 내지 75, 유리하게는 30 내지 70 의 쇼어 D 경도 및 0.8 g/100 ml 의 최초 농도에 대해 25°C 의 메타-크레졸에서 측정시 0.8 내지 2.5 의 고유점도를 갖는다. MFI 는 5 내지 50 일 수 있다 (235°C, 1 kg 하중).

폴리에테르디올 블록은 그 자체 및 카르복실산 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 공중축합시켜 사용하거나, 아민화시켜 폴리에테르디아민으로 전환 및 카르복실산 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 축합시킨다. 이것은 또한 폴리아미드 전구체 및 사슬 종결제와 혼합하여 무작위로 분포된 단위체를 갖는 폴리아미드-블록 폴리에테르-블록 중합체를 제조할 수 있다.

폴리아미드 및 폴리에테르 블록을 가진 중합체가 특허 US 4331786, US 4115475, US 4195015, US 4839441, US 4864014, US 4230838 및 US 4332920 에 기재되어 있다.

폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 가진 공중합체의 양 대 폴리아미드의 양의 비 (중량기준)은, 유리하게는 10/90 내지 60/40 이다. 또한, 예로서 (i) PA-6 및 (ii) PA-6 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물 및 (i) PA-6 및 (ii) PA-12 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물을 들 수 있다.

제 3 층의 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B)의 혼합물의 폴리올레핀 (B)에 있어서, 이것은 관능화 또는 관능화되지 않거나, 또는 이것은 하나 이상의 관능화 폴리올레핀 및/또는 하나 이상의 비관능화 폴리올레핀의 혼합물일 수 있다. 간단히 하기 위해서, 관능화 폴리올레핀은 하기에 (B1)로, 비관능화 폴리올레핀은 (B2)로 기재할 것이다.

비관능화 폴리올레핀 (B2)은 통상적으로 알파-올레핀 또는 디올레핀, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-옥тен 및 부타디엔의 공중합체 또는 단독중합체이다. 이의 예로는,

- 에틸렌 단독중합체 및 공중합체, 특히 LDPE, HDPE, LLDPE (선형 저밀도 폴리에틸렌) 또는 VLDPE (초저밀도 폴리에틸렌) 및 메탈로센 폴리에틸렌;
- 프로필렌 단독중합체 및 공중합체;
- 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 예컨대, 에틸렌/프로필렌 공중합체; EPR (에틸렌-프로필렌 고무에 대한 약칭); 및 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 (EPDM);
- 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 블록 공중합체 (SEBS), 스티렌/부타디엔/스티렌 블록 공중합체 (SBS), 스티렌/이소프렌/스티렌 블록 공중합체 (SIS), 스티렌/에틸렌-프로필렌/스티렌 블록 공중합체 (SEPS);
- 불포화 카르복실산, 예컨대, 알킬 (메트)아크릴레이트(예, 메틸 아크릴레이트)의 에스테르 또는 염, 또는 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, 예컨대, 비닐 아세테이트로부터 선택된 하나 이상의 생성물과 에틸렌의 공중합체, 공단량체의 비율은 40 중량% 정도일 것이다.

관능화 폴리올레핀 (B1)는 반응성 단위체(관능기)를 갖는 알파-올레핀 중합체일 수 있으며; 이러한 반응성 단위체는 산, 무수물 또는 에폭시 관능기이다. 예로서는 불포화 에폭시드, 예컨대, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 또는 카르복실산 또는 이의 대응하는 염 또는 에스테르, 예컨대, (메트)아크릴산 (이는 Zn 과 같은 금속으로 완전히 또는 부분적으로 중화될 것이다) 또는 카르복실산 무수물, 예컨대, 말레산 무수물로 삼원공중합화 또는 공중합화 또는 그라프트화된 상기 폴리올레핀 (B2)를 들 수 있다. 관능화 폴리올레핀의 예는 PE/EPR 혼합물이고, 이의 중량비는 광범위한 범위, 예컨대, 40/60 내지 90/10 에서 변할 수 있으며, 이 혼합물은 무수물, 특히, 말레산 무수물로 공그라프트될 수 있으며, 그라프화도는, 예컨대, 0.01 내지 5 중량% 이다.

관능화 폴리올레핀 (B1)은 말레산 무수물 또는 글리시딜 메타크릴레이트로 그라프트된, 하기의 (공)중합체로부터 선택할 수 있으며, 그라프화도는, 예컨대, 0.01 내지 5 중량% 이다:

- PE, PP, 에틸렌과 프로필렌, 부텐, 헥센 또는 옥텐의 공중합체 (예컨대, 35 내지 80중량% 의 에틸렌 함유);
- 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 예컨대, 에틸렌/프로필렌 공중합체; EPR (에틸렌-프로필렌 고무에 대한 약칭); 및 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 (EPDM);
- 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 블록 공중합체 (SEBS), 스티렌/부타디엔/스티렌 블록 공중합체 (SBS), 스티렌/이소프렌/스티렌 블록공중합체 (SIS), 스티렌/에틸렌-프로필렌/스티렌 블록 공중합체 (SEPS);
- 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 (EVA) (40중량% 이하의 비닐 아세테이트 함유);
- 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체 (40중량% 이하의 알킬 (메트)아크릴레이트 함유);
- 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA)/알킬 (메트)아크릴레이트 삼원공중합체 (40중량% 의 공단량체 함유).

관능화 폴리올레핀 (B1)는 또한 주로 프로필렌을 포함하는 에틸렌/프로필렌 공중합체로부터 선택할 수 있으며, 이것은 말레산 무수물으로 그라프트 시킨후, 모노아민화 폴리아미드 (또는 폴리아미드 올리고머) (EP-A-0 342 066에 기재된 물질)와 축합시킨다.

관능화 폴리올레핀 (B1)는 또한 적어도 하기 단위체의 공중합체 또는 삼원공중합체일 수 있다: (1) 에틸렌, (2) 알킬 (메트)아크릴레이트 또는 포화 카르복실산의 비닐 에스테르 및 (3) 말레산 무수물과 같은 무수물 또는 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산 또는 에폭시. 이런 후자 유형의 관능화 폴리올레핀의 예로는 하기의 공중합체를 들 수 있으며, 여기에서 에틸렌은 바람직하게는 60중량% 이상을 차지하고, 삼원단량체 (관능기)는, 예컨대, 공중합체의 0.1 내지 10중량% 를 차지한다 :

- 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 또는 말레산 무수물 또는 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체;
- 에틸렌/비닐 아세테이트/말레산 무수물 또는 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체;
- 에틸렌/비닐 아세테이트 또는 알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 또는 말레산 무수물 또는 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체.

상기 공중합체에서, (메트)아크릴산은 Zn 또는 Li 으로 염화시킬 수 있다.

(B1) 또는 (B2)에서의 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트" 는 C₁ 내지 C₈ 알킬 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 나타내며, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트로부터 선택할 수 있다.

더욱이, 전술한 폴리올레핀(B1)는 또한 임의의 적합한 공정 또는 제제 (디에폭시, 이산, 퍼옥시드, 등)로 가교될 수 있으며; 또한 용어 "관능화 폴리올레핀"에는 전술한 폴리올레핀과 이와 반응할 수 있는, 이관능성 반응제, 예컨대, 이산, 이무수물, 디에폭시 등의 혼합물이 포함될 수 있으며, 반응제는 폴리올레핀 또는 함께 반응할 수 있는 2 개 이상의 관능화 폴리올레핀의 혼합물과 반응할 수 있다.

전술한 공중합체인, (B1) 및 (B2)는 공중합되어 랜덤 또는 블록 공중합체를 형성하고, 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다.

상기 폴리올레핀의 문자량, MFI 지수 및 밀도는 또한 광범위하게 변할 수 있으며, 이는 당업자는 인식할 수 있을 것이다. MFI 는 용융유동지수의 약칭이다. 이는 ASTM 1238 표준에 따라 측정한다.

유리하게는, 비관능화 폴리올레핀 (B2) 은 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체 및 임의의 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌의 공중합체 및 부텐, 헥센, 옥텐 또는 4-메틸-1-펜텐과 같은 고급 알파-올레핀 유형의 공단량체의 공중합체로부터 선택

한다. 예로는 고밀도 PP 및 PE, 중밀도 PE, 선형 저밀도 PE, 저밀도 PE 및 초저밀도 PE 을 들 수 있다. 이러한 폴리에틸렌은 "라디칼" 공정, "지글러"형 촉매작용 또는, 좀더 최근에는, 소위 "메탈로센" 촉매작용에 의해서 제조됨이 당업자에게는 공지되어 있다.

유리하게는, 관능화 폴리올레핀 (B1)는 알파-올레핀 단위체 및 에폭시, 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 관능기와 같은 극성 반응성 관능기를 보유한 단위체를 포함하는 임의의 중합체로부터 선택한다. 이러한 중합체의 예로는, 에틸렌/알킬 아크릴레이트/말레산 무수물 또는 에틸렌/알킬 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 삼원공중합체, 예컨대, LOTADER[®] 중합체 (본 출원사 제품), 또는 말레산-무수물-그라프트화 폴리올레핀, 예컨대, Orevac[®] 중합체 (본 출원사 제품), 및 에틸렌/알킬 아크릴레이트/(메트)아크릴산 삼원공중합체를 들 수 있다. 또한 프로필렌 단독중합체 및 카르복실산 무수물로 그라프트된 후, 폴리아미드 또는 모노아민화 폴리아미드 올리고머와 축합된 공중합체를 예로 들 수 있다.

(A) 의 MFI 및 (B1) 및 (B2) 의 MPI 는 광범위한 범위내에서 선택할 수 있으나, (B) 의 분산을 용이하게 하기 위해서는, (A) 의 MFI 는 (B) 의 것보다 클 것이 권장된다.

소량의 (B), 예컨대 10 내지 15 부를 위해서는, 비관능화 폴리올레핀 (B2)을 사용하는 것으로 충분하다. (B) 상 내의 (B2) 및 (B1)의 비율은 (B1)에 존재하는 관능기의 양 및 이들의 반응성에 좌우된다. 유리하게는, 5/35 내지 15/25 범위의 (B1)/(B2) 중량비를 사용한다. 또한, 소량의 (B)을 위해서는, 단지 폴리올레핀 (B1)의 혼합물만을 사용하여 가교를 수득하는 것이 가능하다.

본 발명의 제 1 의 바람직한 구현예에 따라서, 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 및 (ii) 폴리에틸렌 (Cl) 및 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택한 중합체 (C2) 의 혼합물을 함유하며, (Cl) + (C2) 혼합물은 불포화 카르복실산으로 공그라프트시킨다.

본 발명의 상기 제 1 의 구현예의 변형에 따라서, 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), (ii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택된 중합체 (C2) ((C2)는 불포화 카르복실산으로 그라프트하였다), 및 (iii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택된 중합체 (C'2)를 함유한다.

본 발명의 제 2 의 바람직한 구현예에 따라서, 폴리올레핀 (B) 는 (i) 폴리프로필렌 및 (ii) 폴리아미드 (C4)와 프로필렌 및 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 를 함유하는 공중합체 (C3) 의 반응으로부터 생성되는 폴리올레핀을 함유한다.

본 발명의 제 3 의 바람직한 구현예에 따라서, 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 및 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유한다.

본 발명의 제 4 의 바람직한 구현예에 따라서, 폴리아미드 (A) 는 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-6 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물 및 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-12 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물로부터 선택하며, 공중합체의 양 대 폴리아미드의 양의 중량비는 10/90 내지 60/40 이다. 제 1 변형에 따라서, 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 또는 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유하며; 제 2 변형에 따라서, 폴리올레핀은 50 mol% 이상의 에틸렌 단위체를 포함하는 2 개의 관능화 중합체를 포함하고, 반응하여 가교상을 형성시킬 수 있다.

제 1 구현예에 있어서, 비율 (중량기준) 은 유리하게는 하기와 같다 :

60 내지 70% 의 폴리아미드,

5 내지 15% 의 (C1) 및 (C2)의 공그라프트화 혼합물,

나머지는 고밀도 폴리에틸렌이다.

고밀도 폴리에틸렌에 있어서, 이의 밀도는 유리하게는 0.940 내지 0.965 g/cm³ 이고, MFI 는 0.1 내지 5 g/10 min (190°C/2.16 kg) 이다.

폴리에틸렌 (Cl) 는 전술한 폴리에틸렌으로부터 선택할 수 있다. 유리하게는, (Cl) 는 0.940 내지 0.965 g/cm³ 의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 이다. (C1) 의 MFI 는 0.1 내지 3g/10 min (190°C/2.16 kg)이다.

공중합체 (C2)는, 예컨대, 에틸렌-프로필렌 탄성중합체 (EPR) 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 탄성중합체 (EPDM) 일 수 있다. (C2) 는 또한 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체인 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE) 일 수 있다. (C2) 는 또한 (i) 불포화 카르복실산, 이들의 염 및 이들의 에스테르, (ii) 포화 카르복실산의 비닐 에스테르 및 (iii) 불포화 디카르복실산, 이들의 염, 이들의 에스테르, 이들의 하프-에스테르 및 이들의 무수물로부터 선택된 하나 이상의 생성물과 에틸렌의 중합체일 수 있다. 유리하게는 (C2) 는 EPR 이다.

유리하게는, 40 내지 5 부의 (C2) 당 60 내지 95 부의 (Cl) 를 사용한다. (Cl) 및 (C2) 의 혼합물을 불포화 카르복실산으로 그라프트화시킨다. 즉, (Cl) 와 (C2) 를 공그라프트화시킨다. 상기 산의 관능성 유도체를 사용하는 것은 본 발명의 범위를 벗어나는 것은 아니다. 불포화 카르복실산의 예는 탄소수 2 내지 20 의 불포화 카르복실산, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산이다. 이러한 산의 관능성 유도체의 예에는 불포화 카르복실산의 무수물, 에스테르 유도체, 아미드 유도체, 이미드 유도체 및 금속염 (예, 알칼리 금속염)이 포함된다.

탄소수 4 내지 10 의 불포화 디카르복실산 및 이의 관능성 유도체, 특히 이의 무수물이, 특히 바람직한 그라프팅 단량체이다. 이러한 그라프팅 단량체의 예에는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 알릴숙신산, 시클로헥-4-엔-1, 2-디카르복실산, 4-메틸시클로헥-4-엔-1, 2-디카르복실산, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2, 3-디카르복실산 및 x-메틸비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2, 3-디카르복실산 및 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 알릴숙신산, 시클로헥-4-엔-1, 2-디카르복실산, 4-메틸렌시클로헥-4-엔-1, 2-디카르복실산, 비시클로-[2.2.1]헵트-5-엔-2, 3-디카르복실산 및 x-메틸-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2, 2-디카르복실산 무수물이 포함된다. 유리하게는 말레산 무수물이 사용된다.

공지된 다양한 공정을 이용하여 그라프팅 단량체를 (Cl) 및 (C2) 의 혼합물에 그라프트시킬 수 있다. 예컨대, 이는 중합체 (Cl) 및 (C2) 를 라디칼 개시제의 존재 또는 부재 및 용매의 존재 및 부재하 약 150°C 내지 약 300°C 의 온도로 가열하여 달성할 수 있다.

전술한 방식으로 수득한 (Cl) 및 (C2) 의 그라프트-개질된 혼합물에서, 그라프팅 단량체의 양은 대략적으로 선택할 수 있으나, 이는 공그라프트된 (Cl) + (C2) 의 중량에 대해, 바람직하게는 0.01 내지 10%, 좀더 바람직하게는 600 ppm 내지 2% 이다. 그라프트화 단량체의 양은 FTIR 분광계를 이용하여 숙신산 관능기를 분석하여 측정한다. 공그라프트된 (Cl) + (C2) 의 MFI (190°C/2.16 kg) 는 5 내지 30, 바람직하게는 13 내지 20 g/10 min 이다.

유리하게는, 공그라프트된 (Cl) + (C2) 혼합물은 MFI₁₀/MFI₂ 비가 18.5 초과정도이며, MFI₁₀ 는 10kg 하중하 190°C 에서의 용융유동지수를 나타내고, MFI₂ 는 2.16kg 하중하에서의 용융유동지수를 나타낸다. 유리하게는, 공그라프트된 중합체(Cl) 및 (C2) 의 혼합물의 MFI₂₀ 은 24g/10 min 미만이다. MFI₂₀ 은 21.6kg 하중하 190°C 에서의 용융유동지수를 나타낸다.

제 1 구현예의 변형에 있어서, 비율 (중량기준) 은 유리하게는 하기와 같다 :

60 내지 70% 의 폴리아미드,

5 내지 10% 의 그라프트화 (C2),

5 내지 10% 의 (C'2),

나머지는 고밀도 폴리에틸렌이다.

유리하게는, (C2) 는 EPR 또는 EPDM 이다. 유리하게는, (C'2) 는 70 내지 75 중량% 의 에틸렌을 포함하는 EPR 이다.

본 발명의 제 2 구현예에 있어서, 비율 (중량기준) 은 유리하게는 하기와 같다:

60 내지 70% 의 폴리아미드,

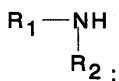
20 내지 30% 의 폴리프로필렌,

3 내지 10% 의, 폴리아미드(C4) 와 프로필렌 및 그라프트화 또는 공중합화된 불포화 단량체 X 를 함유하는 공중합체 (C3) 의 반응으로부터 생성되는 폴리올레핀.

폴리프로필렌의 MFI (230°C/2.16 kg) 는 유리하게는 0.5 g/10 min, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 g/10 min 이다. 이러한 물질은 EP 647 681 에 기재되어 있다.

본 발명의 상기 제 2 구현예의 그라프트화 생성물이 하기에 기재된다. 처음에 (C3) 를 제조하며, 이것은 프로필렌 및 불포화 단량체 X 의 공중합체 또는 불포화 단량체 X 가 그라프트된 폴리프로필렌이다. X 는 프로필렌과 공중합되거나 폴리프로필렌에 그라프트될 수 있으며, 폴리아미드와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 불포화 단량체이다. 이러한 관능기의 예로는 카르복실산, 디카르복실산 무수물 또는 에폭시드이다. 단량체 X 의 예로는 (메트)아크릴산, 말레산 무수물 및 불포화 에폭시드, 예컨대, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 유리하게는, 말레산 무수물을 사용한다. 그라프트화 폴리프로필렌에 있어서, X 는 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체, 예컨대, 주로 프로필렌을 포함하는(몰) 에틸렌/프로필렌 공중합체에 그라프트될 수 있다. 유리하게는, (C3) 는 X 가 그라프트된 것이다. 그라프팅은 그 자체로 공지된 작업이다.

(C4) 는 폴리아미드 또는 폴리아미드 올리고머이다. 폴리아미드 올리고머는 EP 342 066 및 FR 2291 225 에 기재되어 있다. 폴리아미드 (또는 올리고머) (C4) 는 전술한 단량체의 축합 생성물이다. 폴리아미드 혼합물을 사용할 수 있다. PA-6, PA-11, PA-12, PA-6 단위체 및 PA-12 단위체 (PA-6/12) 를 갖는 코폴리아미드 및 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민 및 아디프산 (PA-6/6,6) 기재의 코폴리아미드를 사용하는 것이 유리하다. 폴리아미드 또는 올리고머 (C4) 는 산, 아민 또는 모노아민 말단기를 가질 수 있다. 폴리아미드가 모노아민 말단기를 갖기 위해서, 필요한 것은 하기식의 사슬 종결제를 사용하는 것이다:



식 중 :

R₁ 는 수소 또는 탄소수 20 이하의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

R₂ 는 탄소수 20 이하의 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐기, 포화 또는 불포화 지환족 라디칼, 방향족 라디칼 또는 이들의 조합물이다. 사슬종결제의 예는 라우릴아민 또는 올레일아민일 수 있다.

유리하게는, (C4) 는 PA-6, PA-11 또는 PA-12 이다. (C3) + (C4) 내 C4 의 중량비는 유리하게는 0.1 내지 60% 이다. (C3)와 (C4)의 반응은 바람직하게는 용융상태에서 일어난다. 예컨대, (C3) 및 (C4) 을 통상적으로 230 내지 250°C 의 온도의 압출기에서 혼합할 수 있다. 압출기내의 용융물의 평균 체류시간은 10 초 내지 3 분, 바람직하게는 1 내지 2 분이다.

제 3 의 구현예에 있어서, 비율 (중량기준)은 유리하게는 하기와 같다 :

60 내지 70% 의 폴리아미드,

5 내지 15% 의 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체,

나머지는 LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌이고; 유리하게는 이러한 폴리에틸렌의 밀도는 0.870 및 0.925이며, MFI 는 0.1 내지 5 g/10 min (190°C/ 2.16 kg) 이다.

유리하게는, 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체는 0.2 내지 10 중량% 의 말레산 무수물 및 40 중량% 이하, 바람직하게는 5 내지 40중량% 의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 이들의 MFI 는 2 내지 100 g/10 min (190°C/2.16 kg)이다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 이미 전술되었다. 융점은 80 내지 120°C 이다. 이러한 공중합체는 시판되고 있다. 이것은 200 및 2500 bar 일 수 있는 압력하 라디칼 중합으로 제조한다.

제 4 의 구현예에 있어서, 비율 (중량기준) 은 유리하게는 하기와 같다 :

제 1 변형에 따라서:

60 내지 70% 의 폴리아미드 및 폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 공중합체의 혼합물,

5 내지 15% 의 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체,

나머지는 LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌이고; 유리하게는, 이의 밀도는 0.870 및 0.925이며, MFI 는 0.1 및 5 g/10 min (190°C/2.16 kg)이다.

유리하게는, 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체는 0.2 내지 10중량% 의 말레산 무수물 및 40 중량% 이하, 바람직하게는 5 내지 40 중량% 의 알킬 (메트)아크릴레이트이다. 이의 MFI 는 2 내지 100 g/10 min (190°C/2.16 kg) 이다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 이미 기재되어 있다. 용점은 80 및 120°C 이다. 이러한 공중합체는 시판된다. 이것은 200 내지 2500 bar 의 압력하 라디칼 중합으로 제조된다.

제 2 변형에 따라서 :

40 내지 95% 의 폴리아미드 및 폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 갖는 공중합체의 혼합물;

60 내지 5% 의 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체 및 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체의 혼합물.

무수물-기재 공중합체는 제 1 변형에 정의되었다. 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 공중합체는 40 중량% 이하, 유리하게는 5 내지 40 중량% 의 알킬 (메트)아크릴레이트 및 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 8 중량% 의 불포화 에폭시드를 포함할 수 있다. 유리하게는, 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 선택된다. 알킬(메트)아크릴레이트의 양은 바람직하게는 20 내지 35% 이다. MFI 는 유리하게는 5 내지 100 g/10 min (190°C/2.16 kg)이고, 용점은 60 및 110°C 이다. 이 공중합체는 단량체를 라디칼 중합으로 수득할 수 있다.

에폭시드와 무수물 관능기 사이의 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 첨가하는 것이 가능하며; 에폭시 관능기와 무수물 관능기 사이의 반응을 촉진시킬 수 있는 화합물의 예로는 특히 :

- 삼차 아민, 예컨대, 디메틸라우릴아민, 디메틸스테아릴아민, N-부틸모르폴린, N,N-디메틸시클로헥실아민, 벤질디메틸아민, 피리딘, 디메틸아미노-4-피리딘, 메틸-1-이미다졸, 테트라메틸에틸히드라진, N,N-디메틸피페라진, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산-디아민, 16 내지 18 개의 탄소수를 가지며, 디메틸탈로우아민으로 공지된 삼차아민의 혼합물;

- 삼차 포스핀, 예컨대, 트리페닐포스핀;

- 아연 알킬디티오카르바메이트; 및

- 산을 들 수 있다.

제 3 층의 혼합물은 열가소성 중합체 산업에 표준인 장치에서 다양한 성분을 용융 혼합하여 제조할 수 있다.

임의적 가황 탄성중합체 내층에 있어서, 탄성중합체는 내층에 대하여 언급된 것들로부터 선택할 수 있다. 외층과 동일한 탄성중합체 또는 상이한 탄성중합체를 선택할 수 있다.

타이층에 있어서, 이것은 목적하는 층 사이, 즉, 가황 탄성중합체로 구성된 외층과 EVOH 층 사이 및 폴리아미드 매트릭스를 갖는 폴리올레핀 및 폴리아미드의 혼합물의 층과 가황 탄성중합체로 구성된 내층 사이에 양호한 접착성을 허용하는 임의의 물질로 정의된다. 바인더는 유리하게는 코폴리아미드 및 관능화폴리올레핀으로부터 선택한다.

관능화 폴리올레핀 기재의 타이의 예로는 :

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체, 이러한 중합체의 혼합물, 불포화 카르복실산 무수물, 예컨대, 말레산 무수물과 그라프트된 상기의 모든 중합체, 또는 상기 그라프트화 중합체와 상기 비그라프트화 중합체의 혼합물;

(i) 불포화 카르복실산, 이의 염, 이의 에스테르, (ii) 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, (iii) 불포화 디카르복실산, 이의 염, 이의 에스테르, 이의 하프-에스테르, 이의 무수물 및 (iv) 불포화 에폭시드로부터 선택된 하나 이상의 물질과 에틸렌의 공중합체를 들 수 있으며, 이러한 공중합체는 불포화 디카르복실산 무수물, 예컨대, 말레산 무수물, 또는 불포화 에폭시드, 예컨대, 글리시딜 메타크릴레이트로 그라프트시킬 수 있다.

코폴리아미드 유형의 타이에 있어서, 본 발명에서 사용할 수 있는 코폴리아미드는 60 내지 200°C 의 융점 (DIN 53736B 표준)이고, 이의 상대적 용액 점도는 1.3 내지 2.2 이다 (DIN 53727 표준; m-크레졸 용매, 0.5 g/100 ml 농도, 25°C 온도, Ubbelohde 점도계). 이의 용융 레올로지는 바람직하게는 외층 및 내층의 물질의 레올로지와 유사하다.

코폴리아미드는, 예컨대, 알파,오메가-아미노카르복실산, 락탐 또는 디카르복실산 및 디아민의 축합으로부터 유도된다.

제 1 유형에 따라서, 코폴리아미드는, 예컨대, 모노아민 또는 디아민 또는 모노카르복실산 또는 디카르복실산일 수 있는 사슬 종결제가 존재할 수 있는 조건하, 2 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 또는 2 이상의 탄소수 6 내지 12 의 락탐 또는 락탐 및 동일 탄소수를 갖지 않는 아미노카르복실산의 축합으로부터 생성된다. 사슬 종결제의 예로는, 특히, 아디프산, 아젤라산, 스테아르산 및 도데칸디아민을 들 수 있다. 이러한 제 1 유형의 코폴리아미드는 또한 디아민 및 디카르복실산의 잔기인 단위체를 포함할 수 있다.

디카르복실산의 예로는 아디프산, 논아네디오산, 세박산 및 도데칸디오산을 들 수 있다.

알파,오메가-아미노카르복실산의 예로는 아미노카프로산, 아미노운데칸산 및 아미노도데칸산을 들 수 있다.

락탐의 예로는 카프로락탐 및 라우릴락탐 (2-아자시클로트리데카논)을 들 수 있다.

제 2 유형에 따라서, 코폴리아미드는 하나 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 (또는 락탐), 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 축합으로부터 생성된다. 알파,오메가-아미노카르복실산, 락탐 및 디카르복실산은 전술한 것들로부터 선택할 수 있다.

디아민은 분지형, 선형 또는 지환족 디아민, 또는 아릴형 디아민일 수 있다.

그 예로는 헥사메틸렌디아민, 피페라진, 이소포론디아민 (IPD), 메틸펜타메틸렌디아민 (MPDM), 비스(아미노시클로헥실)메탄(BACM) 및 비스(3-메틸-4-아미노-시클로헥실)메탄 (BMACM)을 들 수 있다.

코폴리아미드의 예로는 하기를 들 수 있다 :

a) 6/12/IPD.6

식 중 :

6 은 카프로락탐의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타내고;

12 는 라우릴락탐 (2-아자시클로트리데카논)의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타내며;

IPD.6 는 이소포론디아민 및 아디프산의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타낸다. 중량비는 각각 20/65/15 이다.

융점은 125°C 및 135°C 이다.

b) 6/6,6/12

식 중:

6 은 카프로락탐의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타내고;

6.6 은 헥사메틸렌아디프아미드(아디프산과 축합된 헥사메틸렌 디아민) 단위체를 나타내며;

12 는 라우릴락탐 (2-아자시클로트리데카논)의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타낸다.

중량비는 각각 40/20/40 이다.

융점은 115°C 내지 127°C 이다.

c) pip.12/pip.9/11

식 중 :

pip.12 는 피페라진 및 C¹²이산의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타내고;

pip.9 는 피페라진 및 C⁹이산의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타내며;

11 은 아미노운데칸산의 축합으로부터 생성되는 단위체를 나타낸다.

중량비는 각각 35/35/30 이다.

코폴리아미드의 제조 공정은 종래기술에 공지되어 있고, 이러한 코폴리아미드는 예컨대 오토클래브에서 종축합시켜 제조 할 수 있다.

타이 층을 포함하여, 본 발명의 튜브의 다양한 층은 추가로 하기로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다 :

- 충전제 (미네랄, 난염제, 등);

- 섬유;

- 염료;

- 안료;

- 광택제 ;

- 산화방지제 ; 및

- UV 안정화제.

발명의 효과

본 발명의 튜브는 에어 컨디셔닝 시스템내의 유체에 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

외측에서 내부로 하기의 층들을 방사방향으로 포함하는 다층 튜브 :

- 외층을 형성하는 가황 탄성중합체의 제 1 층;
- EVOH 또는 EVOH-기재 혼합물의 제 2 층;
- 폴리아미드 매트릭스를 갖는, 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B) 의 혼합물의 제 3 층으로서, 여기에 상용화제가 존재하고, 상기 폴리올레핀 (B) 는 관능화 폴리올레핀 및 비관능화 폴리올레핀을 포함하는 제 3 층; 및
- 가황 탄성중합체의 내층
(층들은 연속적이며, 이들의 각 접촉영역에서 상호간 접착됨).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 제 1 층과 제 2 층 사이에 타이(tie)층을 포함하는 튜브.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 타이는 관능화 폴리올레핀을 기재로 하는 튜브.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 타이층은 코폴리아미드를 기재로 하는 튜브.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층 및 가황 탄성중합체 내층사이에 타이층을 포함하는 튜브.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 타이층은 관능화 폴리올레핀을 기재로 하는 튜브.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 타이는 코폴리아미드를 기재로 하는 튜브.

청구항 8.

제 4 항 또는 제 7 항에 있어서, 코폴리아미드는 2 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 또는 2 이상의 탄소수 6 내지 12 의 락탐 또는 락탐 및 동일 탄소수를 갖지 않는 아미노카르복실산의 축합으로부터 생성되는 튜브.

청구항 9.

제 4 항 또는 제 7 항에 있어서, 코폴리아미드는 하나 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산(또는 락탐), 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 축합으로부터 생성되는 튜브.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), (ii) 폴리에틸렌 (C1) 와 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택한 중합체 (C2) 의 혼합물을 함유하며, (C1) + (C2) 혼합물은 불포화 카르복실산로 공그라프트되는 튜브.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), (ii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택되는, 불포화 카르복실산과 그라프트화된 중합체 (C2) 및 (iii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택된 중합체 (C'2)를 함유하는 튜브.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 폴리프로필렌 및 (ii) 폴리아미드 (C4)와 그라프트화 또는 공중합화된, 불포화 단량체 X 및 프로필렌을 함유하는 공중합체 (C3)의 반응으로부터 생성되는 폴리올레핀을 함유하는 튜브.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 및 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유하는 튜브.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리아미드 (A) 는 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-6 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물 및 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-12 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물로부터 선택하며, 공중합체의 양 대 폴리아미드의 양의 중량비는 10/90 내지 60/40 인 튜브.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 및 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유하는 튜브.

청구항 16.

제 14 항에 있어서, 폴리올레핀은 50 mol% 이상의 에틸렌 단위체를 포함하며, 반응하여 가교상을 형성시킬 수 있는 2 개의 관능화 중합체를 함유하는 튜브.

청구항 17.

외측에서 내부로 하기의 층들을 방사방향으로 포함하는 다층 튜브 :

- 외층을 형성하는 가황 탄성중합체의 제 1 층;
- EVOH 또는 EVOH-기재 혼합물의 제 2 층; 및
- 폴리아미드 매트릭스를 갖는, 폴리아미드 (A) 및 폴리올레핀 (B) 의 혼합물의 제 3 층으로서, 여기에 상용화제가 존재하고, 상기 폴리올레핀 (B) 는 관능화 폴리올레핀 및 비관능화 폴리올레핀을 포함하는 제 3 층
(층들은 연속적이며, 이들의 각 접촉영역에서 상호간 접착됨).

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 제 1 층과 제 2 층 사이에 타이(tie)층을 포함하는 튜브.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, 타이는 관능화 폴리올레핀을 기재로 하는 튜브.

청구항 20.

제 18 항에 있어서, 타이층은 코폴리아미드를 기재로 하는 튜브.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 코폴리아미드는 2 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 또는 2 이상의 탄소수 6 내지 12 의 락탐 또는 락탐 및 동일 탄소수를 갖지 않는 아미노카르복실산의 축합으로부터 생성되는 튜브.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, 코폴리아미드는 하나 이상의 알파,오메가-아미노카르복실산 (또는 락탐), 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 축합으로부터 생성되는 튜브.

청구항 23.

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), (ii) 폴리에틸렌 (C1) 와 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택한 중합체 (C2) 의 혼합물을 함유하며, (Cl) + (C2) 혼합물은 불포화 카르복실산로 공그라프트되는 튜브.

청구항 24.

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), (ii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택되는, 불포화 카르복실산과 그라프트화된 중합체 (C2) 및 (iii) 탄성중합체, 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 공중합체로부터 선택된 중합체 (C'2)를 함유하는 튜브.

청구항 25.

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) 폴리프로필렌 및 (ii) 폴리아미드 (C4)와 그라프트화 또는 공중합화된, 불포화 단량체 X 및 프로필렌을 함유하는 공중합체 (C3)의 반응으로부터 생성되는 폴리올레핀을 함유하는 튜브.

청구항 26.

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 및 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유하는 튜브.

청구항 27.

제 17 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 층의 폴리아미드 (A) 는 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-6 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물 및 (i) 폴리아미드 및 (ii) PA-12 블록 및 PTMG 블록을 갖는 공중합체의 혼합물로부터 선택하며, 공중합체의 양 대 폴리아미드의 양의 중량비는 10/90 내지 60/40 인 튜브.

청구항 28.

제 27 항에 있어서, 제 3 층의 폴리올레핀 (B) 는 (i) LLDPE, VLDPE 또는 메탈로센 유형의 폴리에틸렌 및 (ii) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체를 함유하는 튜브.

청구항 29.

제 27 항에 있어서, 폴리올레핀은 50 mol% 이상의 에틸렌 단위체를 포함하며, 반응하여 가교상을 형성시킬 수 있는 2 개의 관능화 중합체를 함유하는 튜브.