



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102753339 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201080063939. 2

B32B 27/34(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 14

F16L 11/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 张畅

61/286996 2009. 12. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060299 2010. 12. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/084423 EN 2011. 07. 14

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 S. 多施

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

B32B 1/08(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

包括阻挡层的多层结构以及它们流体传送的用途

(57) 摘要

本发明涉及尤其适用于传送燃料的多层结构领域。所述多层结构包括 :a) 由聚酰胺组合物制得的聚酰胺层,所述聚酰胺组合物包含一种或多种半芳族共聚酰胺,和 b) 由乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)制得的阻挡层,其中将所述聚酰胺层直接粘附到所述阻挡层。

1. 多层结构,包括:

A) 由聚酰胺组合物制得的聚酰胺层,和

B) 由乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)制得的阻挡层,其中将所述聚酰胺层直接粘附到所述阻挡层,并且其中所述聚酰胺组合物包含一种或多种半芳族共聚酰胺作为其聚酰胺组分,所述半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺:

a) A 组单体,其选自:

i) 具有 8-20 个碳原子的芳族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺;或者

ii) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 6-20 个碳原子的芳族二胺;或者

iii) 具有 7-20 个碳原子的芳族氨基羧酸,和

b) B 组单体,其选自:

iv) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺;或者

v) 具有 4-20 个碳原子的脂族氨基羧酸,

其中基于所述共聚酰胺,A 组单体以 10 摩尔%至 40 摩尔%的量存在;基于所述共聚酰胺,B 组单体以 60 摩尔%至 90 摩尔%的量存在;并且所述聚酰胺组合物还包含一种或多种官能化聚烯烃。

2. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其中所述一种或多种半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺:a) A 组单体,其选自对苯二甲酸与六亚甲基二胺;和(b) B 组单体,其选自壬二酸与六亚甲基二胺;癸二酸与六亚甲基二胺;十一烷二酸与六亚甲基二胺;十二烷二酸与六亚甲基二胺;十三烷二酸与六亚甲基二胺;十四烷二酸与六亚甲基二胺;和 11-氨基十一酸。

3. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其中所述一种或多种半芳族共聚酰胺来自以下物质制得的共聚酰胺:a) A 组单体,其选自对苯二甲酸与六亚甲基二胺;和(b) B 组单体,其选自癸二酸与六亚甲基二胺;和十二烷二酸与六亚甲基二胺。

4. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其中所述一种或多种官能化聚烯烃选自马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯、马来酸酐接枝乙烯 α -烯烃共聚物、衍生自二烯和至少一种 α -烯烃的马来酸酐接枝共聚物以及它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的多层结构,其中所述一种或多种官能化聚烯烃以 10 重量%至 30 重量%的量存在,所述重量百分比基于所述聚酰胺组合物的总重量。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的多层结构,其中所述聚酰胺组合物还包含一种或多种未官能化聚烯烃,所述未官能化聚烯烃选自未官能化聚乙烯、未官能化聚丙烯、未官能化乙烯 α -烯烃共聚物、未官能化三元乙丙橡胶(EPDM)以及它们的混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的多层结构,其中所述一种或多种未官能化聚烯烃以 10 重量%至 30 重量%的量存在,所述重量百分比基于所述聚酰胺组合物的总重量。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的多层结构,其中所述聚酰胺组合物还包含一种或多种增塑剂,所述增塑剂选自磺酰胺、羟基苯甲酸的酯、四氢糠醇酯或醚、柠檬酸的酯或羟基丙二酸的酯以及它们的混合物。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的多层结构,所述多层结构为中空体的形式。

10. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为管状物的形式。

11. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为软管的形式。

12. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为管线的形式。
13. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为导管的形式。
14. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为管材的形式。
15. 根据权利要求 9 所述的多层结构,其中所述中空体为管道的形式。
16. 权利要求 1 至 15 中任一项所述的多层结构用于传送流体的用途。
17. 根据权利要求 16 所述的用途,其中所述流体为燃料。
18. 用于传送流体的方法,包括使所述流体通过权利要求 1 至 15 中任一项所述的多层结构流通。
19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述流体为燃料。

包括阻挡层的多层结构以及它们流体传送的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包括聚酰胺层和阻挡层的多层结构,并且更具体地讲,它涉及尤其适用于传送燃料的多层结构。

背景技术

[0002] 人们熟知由热塑性塑料制得的中空结构用于多种应用,例如在建筑工业中用于水管、散热管、或地板加热管,或在机动车管道中用于传送许多不同流体或液体介质,并且期望呈现各个特性的平衡,所述特性包括热特性、机械特性和耐化学品性。在例如汽车制造业中,并且尤其就由热塑性物质制得并且用于递送流体的结构而言,期望此类结构(管线、导管、管道、管、管材等)表现出良好的机械特性、柔韧性、不可渗透性和对所递送的一种或多种流体的耐化学品性。

[0003] 此类结构需有柔性以易于安装和使用,并且通常一定要成曲状(curve)和弯状(bend),以无需扭曲而连接已经安装在固定位置的组件。

[0004] 此类结构需要对所传送流体的渗透性具有抗性,以便它们不发生分层和/或以便传送流体不会渗漏。

[0005] 聚酰胺是适用于软管或管线的材料,它们具有良好的耐化学品性、良好的物理特性,并且能够便利地形成具有多种直径的中空结构,并且并入多层结构中。长链聚酰胺,尤其是聚酰胺 12 和聚酰胺 11 由于它们的机械强度和韧性、它们的耐高温性以及耐盐和其它环境试剂的耐化学品性,而常用于中空结构中。然而,聚酰胺 11 和聚酰胺 12 对机动车燃料如汽油、加氧和含醇汽油、以及柴油不提供良好的不可渗透性。这种不良的阻挡特性导致所述结构在使用时劣化,并且随时间推移导致所含燃料损耗,这是不可取的。

[0006] 已开发出克服此类问题的多层结构。此类结构的层通常包含相异的材料,通过将不同材料放置在所述结构的最恰当位置以满足指定的性能标准。例如,已开发出包括由聚酰胺 11 或聚酰胺 12 制得的外层和阻挡层的多层结构。虽然含氟聚合物可用作阻挡层,但是它们昂贵。由于它对燃料、非极性溶剂、极性溶剂和氧气的不可渗透性,因此使用乙烯-乙烯醇(EVOH)作为高效阻挡层。

[0007] 德国专利 40 01 126 公开了机动车辆管线,所述管线包括由聚酰胺 11 和聚酰胺 12 制得的外层、由 EVOH 制得的阻挡层和由聚酰胺 6 制得的内层。虽然聚酰胺 6 无需任何粘附促进剂而与 EVOH 粘附,但是 EVOH 与聚酰胺 11 和聚酰胺 12 不相容。为此,在外层和阻挡层之间需要并且使用粘附促进层(也称为接合层),所述粘附促进层由马来酸酐官能化聚乙烯或聚丙烯制得。

[0008] 如上所述,由于聚酰胺 6 与 EVOH 的高粘附性,聚酰胺 6 将用作包括由 EVOH 制得的阻挡层的多层结构的外层,然而,由于如果聚酰胺 6 与盐如氯化锌接触,则易于应力断裂,因此聚酰胺 6 被认为不适用于机动车应用中。

[0009] 遗憾的是,用于传送流体(例如气体或液体)、尤其是燃料的现有技术需要在外层和阻挡层之间存在至少一个接合层,所述外层由聚酰胺制得。此类接合层的使用增加了多

层结构整个制造过程的复杂性和成本,并且由于由官能化聚烯烃制得的接合层具有低耐热性,因此此类接合层还降低了结构的热稳定性。

[0010] 仍需要用于传送流体、尤其是燃料的多层结构,所述多层结构包括直接粘附到由 EVOH 制得的阻挡层的聚酰胺层,所述多层结构在柔韧性、对所传送流体的不可渗透性方面具有良好的特性平衡,并且无需使用接合层,在聚酰胺层和 EVOH 层之间具有良好的粘附性。

发明内容

[0011] 本发明公开了多层结构,所述结构包括:

[0012] A) 由聚酰胺组合物制得的聚酰胺层,和

[0013] B) 由乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)制得的阻挡层,

[0014] 其中所述聚酰胺层直接粘附所述阻挡层,并且

[0015] 其中所述聚酰胺组合物包含一种或多种半芳族共聚酰胺,所述半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺:

[0016] a) A 组单体,其选自:

[0017] i) 具有 8-20 个碳原子的芳族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺;或者

[0018] ii) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 6-20 个碳原子的芳族二胺;或者

[0019] iii) 具有 7-20 个碳原子的芳族氨基酸,和

[0020] b) B 组单体,其选自:

[0021] iv) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺;或者

[0022] v) 具有 4-20 个碳原子的内酰胺和/或脂族氨基酸,

[0023] 其中基于所述共聚酰胺,A 组单体以 10 摩尔%或约 10 摩尔%至 40

[0024] 摩尔%或约 40 摩尔%的量存在,并且基于所述共聚酰胺,B 组单体

[0025] 以 60 摩尔%或约 60 摩尔%至 90 摩尔%或约 90 摩尔%的量存在。

[0026] 本文还描述了用于传送流体、尤其是燃料的上述多层结构的用途。

[0027] 本文还描述了用于传送流体、尤其是燃料的方法,所述方法包括使燃料通过上述多层结构。

具体实施方式

[0028] 如整个说明书中所用,短语“约”和“为或为约”旨在表示所述量、尺寸、配方、参数以及其它量值和特性是不精确的并且无需精确,而可以按需要是近似的和/或较大或较小的,反映容限、转换因子、四舍五入、测量误差等,以及本领域技术人员已知的其它因子。一般来讲,无论是否进行此类明确表述,数量、尺寸、配方、参数或其它数量和特性均为“约”或“近似”值。

[0029] 术语“管线”、“导管”、“管道”、“管(tube)”和“管材(tubing)”在本文中互换使用,表示中空体,即具有空或凹的用于传送流体的内部部分的任何结构。

[0030] 术语“流体”是指流动并且与其容器轮廓贴合的物质,流体可以是液体或气体。

[0031] 应用于层的“直接粘附”是指一个层无需居间接合层、粘合剂层、或粘附促进层而粘附另一个层。

[0032] 应用于多层结构的“屏障”和“阻挡层”是指结构或层能够用作流体（例如气体或液体）的屏障。

[0033] 根据本发明所述的多层结构包括聚酰胺层和阻挡层，使得两层彼此直接粘附。

[0034] “EVOH”是指乙烯-乙烯醇共聚物。用于本发明所述多层结构中的 EVOH 优选具有 15 摩尔%或约 15 摩尔%至 60 摩尔%或约 60 摩尔%之间，更优选 20 摩尔%或约 20 摩尔%至 50 摩尔%或约 50 摩尔%之间，并且还更优选 20 摩尔%或约 20 摩尔%至 35 摩尔%或约 35 摩尔%之间的乙烯含量。适用于根据本发明的多层结构中的 EVOH 聚合物可以商标 EVAL[®]树脂得自 Kuraray Ltd.，或以商标 SOARNOL[®]得自 Nippon Gohsei。

[0035] 在本文所述聚酰胺组合物中包含的一种或多种半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺：

[0036] a) A 组单体，其选自：

[0037] i) 具有 8-20 个碳原子的芳族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺；或者

[0038] ii) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 6-20 个碳原子的芳族二胺；或者

[0039] iii) 具有 7-20 个碳原子的芳族氨基酸；

[0040] 知

[0041] b) B 组单体，其选自：

[0042] iv) 具有 6-20 个碳原子的脂族二羧酸和具有 4-20 个碳原子的脂族二胺；或者

[0043] v) 具有 4-20 个碳原子的内酰胺和 / 或脂族氨基酸。

[0044] 其中基于所述共聚酰胺，A 组单体以 10 摩尔%或约 10 摩尔%至 40 摩尔%或约 40 摩尔%，优选 15 摩尔%或约 15 摩尔%至 35 摩尔%或约 35 摩尔%的量存在，并且基于所述共聚酰胺，B 组单体以 60 摩尔%或约 60 摩尔%至 90 摩尔%或约 90 摩尔%，优选 65 摩尔%或约 65 摩尔%至 75 摩尔%或约 85 摩尔%的量存在。

[0045] 具有 8-20 个碳原子的适宜芳族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、联苯甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸和 2,7-萘二羧酸，优选 1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0046] 具有 6-20 个碳原子的适宜脂族二羧酸包括己二酸 (C6)、庚二酸 (C7)、辛二酸 (C8)、壬二酸 (C9)、癸二酸 (C10)、十一烷二酸 (C11)、十二烷二酸 (C12)、十三烷二酸 (C13)、十四烷二酸 (C14) 和十五烷二酸 (C15)、十六酸 (C16)、十八酸 (C18) 和二十酸 (C20)。

[0047] 具有 4-20 个碳原子的适宜脂族二胺包括四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、2-乙基四亚甲基二胺、2-甲基辛二胺、三甲基六亚甲基二胺和双（对氨基环己基）甲烷。

[0048] 具有 6-20 个碳原子的适宜芳族二胺包括间苯二甲二胺和对苯二甲二胺。

[0049] 具有 7-20 个碳原子的适宜芳族氨基酸包括对氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸、邻氨基苯甲酸、6-氨基-2-萘甲酸。

[0050] 适宜的内酰胺包括己内酰胺和十二内酰胺。

[0051] 适宜的脂族氨基酸包括氨基癸酸。

[0052] 优选地，在本文所述聚酰胺组合物中包含的一种或多种半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺：a) A 组单体，其选自对苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸与六亚甲基二胺；和 (b) B 组单体，其选自壬二酸与六亚甲基二胺；癸二酸与六亚甲基二胺；十一烷二酸与

六亚甲基二胺；十二烷二酸与六亚甲基二胺；十三烷二酸与六亚甲基二胺；十四烷二酸与六亚甲基二胺；己内酰胺；月桂内酰胺；和 11-氨基十一酸。

[0053] 优选地，在本文所述聚酰胺组合物中包含的一种或多种半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺：a) A 组单体，其选自对苯二甲酸与六亚甲基二胺；和 (b) B 组单体，其选自壬二酸与六亚甲基二胺；癸二酸与六亚甲基二胺；十一烷二酸与六亚甲基二胺；十二烷二酸与六亚甲基二胺；十三烷二酸与六亚甲基二胺；十四烷二酸与六亚甲基二胺；己内酰胺；月桂内酰胺；和 11-氨基十一酸。

[0054] 还更优选地，在本文所述聚酰胺组合物中包含的一种或多种半芳族共聚酰胺选自以下物质制得的共聚酰胺：a) A 组单体，其选自对苯二甲酸与六亚甲基二胺；和 (b) B 组单体，其选自癸二酸与六亚甲基二胺；和十二烷二酸与六亚甲基二胺，即聚（癸二酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺）和聚（十二烷二酰己二胺 / 对苯二甲酰己二胺）。

[0055] 本文所述共聚酰胺可由本领域技术人员已知的任何方法制备，如在批量方法中使用例如高压釜或使用连续方法。参见，例如 Kohan, M. I. 编辑的“Nylon Plastics Handbook”(Hanser :Munich, 1995 ;第 13-32 页)。一般来讲，使所述单体反应形成链接单体的无规链。

[0056] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含一种或多种官能化聚烯烃。所述一种或多种官能化聚烯烃可单独使用，或可与下述一种或多种未官能化聚烯烃联合使用。术语“官能化聚烯烃”是指烷基羧基取代的聚烯烃，它是在聚烯烃主链自身上或在侧链上连接有羧酸部分的聚烯烃。术语“羧酸部分”是指羧酸基团，如羧酸、羧酸酯、羧酸酐和羧酸盐。

[0057] 官能化聚烯烃可通过直接合成或通过接枝制得。直接合成的实例是乙烯和 / 或至少一种 α -烯烃与至少一种具有羧酸部分的烯键式不饱和单体的聚合反应。接枝方法的实例是至少一种具有至少一个羧酸部分的烯键式不饱和单体加入聚烯烃主链上。具有至少一个羧酸部分的烯键式不饱和单体可为例如一元、二元或多元羧酸和 / 或它们的衍生物，包括酯、酸酐、盐、酰胺、酰亚胺等。适宜的烯键式不饱和单体包括甲基丙烯酸；丙烯酸；乙基丙烯酸；甲基丙烯酸缩水甘油酯；丙烯酸 2-羟乙酯；甲基丙烯酸 2-羟乙酯；马来酸二乙酯；马来酸单乙酯；马来酸二丁酯；马来酸酐；马来酸；富马酸；马来酸一钠和二钠；丙烯酰胺；甲基丙烯酸缩水甘油酯；延胡索酸二甲酯；巴豆酸、衣康酸、衣康酸酐；四氢邻苯二甲酸酐；这些二羧酸的单酯；十二烯基琥珀酸酐；5-降冰片烯-2,3-酸酐；纳迪克酸酐（3,6-内亚甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐）；甲基纳迪克酸酐；等等。由于聚烯烃与聚酰胺不相容，因此需要用能够与聚酰胺聚合物的酸或胺端基反应的官能团将它们改性。由于酸酐与胺的反应非常快的事实，因此酸酐是优选的接枝剂，并且更优选地选择马来酸酐。

[0058] 优选地，所述一种或多种官能化聚烯烃为一种或多种接枝聚烯烃。接枝剂即至少一种具有至少一个羧酸部分的单体优选地存在于一种或多种官能化聚烯烃中，其含量为 0.05 重量%或约 0.05 重量%至 6 重量%或约 6 重量%，优选为 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 2.0 重量%或约 2.0 重量%，所述重量百分比基于一种或多种官能化聚烯烃的总重量。

[0059] 优选通过将至少一种具有至少一个羧酸部分的单体接枝到聚烯烃、乙烯 α -烯烃或衍生自二烯和至少一种 α -烯烃的共聚物上，来衍生出接枝聚烯烃。优选地，本文所述聚酰胺组合物包含接枝聚烯烃，所述接枝聚烯烃选自接枝聚乙烯、接枝聚丙烯、接枝乙烯 α -烯烃共聚物、衍生自二烯和至少一种 α -烯烃的接枝共聚物、以及它们的混合物。更优

选地,本文所述聚酰胺组合物包含马来酸酐接枝聚烯烃,所述马来酸酐接枝聚烯烃选自马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯、马来酸酐接枝乙烯 α - 烯烃共聚物、衍生自二烯和至少一种 α - 烯烃的马来酸酐接枝共聚物、以及它们的混合物。

[0060] 用于制备马来酸酐接枝聚乙烯 (MAH-g-PE) 的聚乙烯是通常可得的聚乙烯树脂,其选自 HDPE(密度高于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$)、LLDPE(密度为 $0.915\text{--}0.925\text{g}/\text{cm}^3$) 或 LDPE(密度为 $0.91\text{--}0.94\text{g}/\text{cm}^3$)。用于制备马来酸酐接枝聚丙烯 (MAH-g-PP) 的聚丙烯是通常可得的共聚物或均聚物聚丙烯树脂。

[0061] 乙烯 α - 烯烃共聚物包含乙烯和一种或多种 α - 烯烃,优选地所述一种或多种 α - 烯烃具有 3-12 个碳原子。 α - 烯烃的实例包括但不限于丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基-1- 戊烯、1- 庚烯、1- 辛烯、1- 壬烯、1- 癸烯、1- 十一碳烯和 1- 十二碳烯。乙烯 α - 烯烃共聚物优选地包含 20 重量%或约 20 重量%至 96 重量%或约 96 重量%,并且更优选 5 重量%或约 25 重量%至 85 重量%或约 85 重量%的乙烯;和 4 重量%或约 4 重量%至 80 重量%或约 80 重量%,并且更优选 15 重量%或约 15 重量%至 75 重量%或约 75 重量%的一种或多种 α - 烯烃,所述重量百分比基于乙烯 α - 烯烃共聚物的总重量。优选的乙烯 α - 烯烃共聚物是乙烯-丙烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物。

[0062] 衍生自二烯和至少一种 α - 烯烃的共聚物优选地衍生自优选具有 3-8 个碳原子的 α - 烯烃。衍生自二烯和至少一种 α - 烯烃的优选共聚物是乙烯丙烯二烯弹性体。术语“乙烯丙烯二烯弹性体 (EPDM)”是指任何弹性体,所述弹性体为乙烯、至少一种 α - 烯烃和共聚非共轭二烯(例如降冰片二烯、5- 亚乙基-2- 降冰片烯、二环戊二烯、1,4- 己二烯等)的三元共聚物。当官能化乙烯丙烯二烯弹性体用于本文所述的聚酰胺组合物中时,所述乙烯丙烯二烯聚合物优选地包含 50 重量%或约 50 重量%至 80 重量%或约 80 重量%的乙烯,10 重量%或约 10 重量%至 50 重量%或约 50 重量%的丙烯,和 0.5 重量%或约 0.5 重量%至 10 重量%或约 10 重量%的至少一种二烯,所述重量百分比基于乙烯丙烯二烯弹性体的总重量。

[0063] 当存在时,所述一种或多种官能化聚烯烃优选地以 5 重量%或约 5 至 40 重量%或约 40 重量%,并且更优选 10 重量%或约 10 重量%至 30 重量%或约 30 重量%的量存在于本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。

[0064] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含一种或多种未官能化聚烯烃。所述一种或多种未官能化聚烯烃可单独使用,或可与上述一种或多种官能化聚烯烃联合使用。优选地,所述一种或多种未官能化聚烯烃与上述一种或多种官能化聚烯烃联合使用。优选地,所述一种或多种未官能化聚烯烃选自未官能化聚乙烯、未官能化聚丙烯、未官能化乙烯 α - 烯烃共聚物(如上所述的那些)、未官能化乙烯丙烯二烯橡胶 (EPDM)(如上所述的那些)、以及它们的混合物。当存在时,所述一种或多种未官能化聚烯烃优选地以 5 重量%或约 5 重量%至 40 重量%或约 40 重量%,并且更优选 10 重量%或约 10 重量%至 30 重量%或约 30 重量%的量存于在本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。

[0065] 本文所述的树脂组合物还可包含一种或多种离聚物。离聚物是除了聚合物有机主链以外还包含金属离子的热塑性树脂,如烯烃如乙烯与部分中和 (10-99.9%) 的 α , β - 不饱和 $\text{C}_3\text{--}\text{C}_8$ 羧酸的离子共聚物。优选的 α , β - 不饱和 $\text{C}_3\text{--}\text{C}_8$ 羧酸为丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA) 或马来酸单乙酯 (MAME)。中和剂为碱金属如锂、钠或钾或过渡金属如锰或锌。当存

在时,所述一种或多种离聚物优选地以 5 重量%或约 5 重量%至 40 重量%或约 40 重量%,并且更优选 10 重量%或约 10 重量%至 30 重量%或约 30 重量%的量存在于本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。适用于本发明的离聚物可以商标 **Surlyn**[®] 从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) 商购获得。

[0066] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含一种或多种增塑剂。优选地,所述一种或多种增塑剂选自磺酰胺、羟基苯甲酸的酯、四氢糠醇酯或醚、柠檬酸的酯或羟基丙二酸的酯、以及它们的混合物。增塑剂的实例无限制地包括磺酰胺;羟基苯甲酸的酯,如对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸 2-乙基己酯、对羟基苯甲酸辛酯、对羟基苯甲酸 2-癸基己酯、或对羟基苯甲酸异十六烷酯;四氢糠醇酯或醚,如低聚乙氧基化四氢糠醇;柠檬酸或羟基丙二酸的酯,如低聚乙氧基化丙二酸酯。还可提及的是对羟基苯甲酸十六烷酯和对羟基苯甲酸乙基己酯。所述一种或多种增塑剂优选地为磺酰胺,并且更优选地为芳族磺酰胺如苯磺酰胺和甲苯磺酰胺。适宜芳族磺酰胺的实例包括 N-烷基苯磺酰胺和甲苯磺酰胺,如 N-丁基苯磺酰胺(BBSA)、N-(2-羟丙基)苯磺酰胺、N-环己基甲苯磺酰胺;N-正辛基甲苯磺酰胺、N-2-乙基己基苯磺酰胺、N-乙基邻甲苯磺酰胺、N-乙基对甲苯磺酰胺、邻甲基苯磺酰胺、对甲基苯磺酰胺等。优选的芳族磺酰胺为 N-丁基苯磺酰胺、N-乙基邻甲苯磺酰胺和 N-乙基对甲苯磺酰胺,尤其优选 N-丁基苯磺酰胺。当存在时,所述一种或多种增塑剂优选地以 1 重量%或约 1 重量%至 20 重量%或约 20 重量%,并且更优选 5 重量%或约 5 重量%至 15 重量%或约 15 重量%的量存在于本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。可通过熔融共混聚合物和增塑剂以及任选的其它成分,或在聚合期间将增塑剂混入聚酰胺组合物中。如果在聚合期间混入增塑剂,则在聚合周期开始前将聚酰胺单体与一种或多种增塑剂共混,并且将该共混物引入聚合反应器中。作为另外一种选择,可在聚合循环期间将增塑剂添加到反应器中。

[0067] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含一种或多种热稳定剂。优选地,所述一种或多种热稳定剂选自铜盐和/或铜盐衍生物如卤化铜或乙酸铜;二价锰盐和/或其衍生物,以及它们的混合物。优选地,将铜盐与卤化物和/或磷化合物联合使用;并且更优选地,将铜盐与碘化物或溴化物联合使用,并且还更优选地,将铜盐与碘化钾或溴化钾联合使用。当存在时,所述一种或多种热稳定剂优选地以约 0.1 重量%至约 3 重量%,并且优选 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%的量存在于本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。

[0068] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含一种或多种抗氧化剂,如磷稳定剂(例如磷酸盐或亚磷酸盐稳定剂)、受阻酚稳定剂、受阻胺稳定剂、芳族胺稳定剂、硫酯、以及在采用高温应用的情况下阻碍聚合物热诱导氧化的基于酚醛树脂的抗氧化剂。优选地,所述一种或多种抗氧化剂选自受阻酚稳定剂、受阻胺稳定剂、磷抗氧化剂、以及它们的混合物。当存在时,所述一种或多种抗氧化剂优选地以 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 3 重量%或约 3 重量%,并且优选 0.1 重量%或约 0.1 重量%至 1 重量%或约 1 重量%的量存在于本文所述的聚酰胺组合物中,所述重量百分比基于聚酰胺组合物的总重量。

[0069] 本文所述的聚酰胺组合物还可包含调节剂和其它成分,包括但不限于润滑剂和剥离剂(包括硬脂酸、硬脂醇和硬脂酰胺等)、阻燃剂、防静电剂、着色剂(包括染料、颜料、炭黑等)、成核剂、以及聚合物化合领域已知的其它加工助剂。

[0070] 聚酰胺组合物还可包括填料和增强剂,如矿物填料、玻璃纤维、纳米颗粒、以及导电填料如炭黑或碳纤维、金属纤维和金属涂覆的纤维,来赋予电导率或释放可在使用期间积累于结构中的静电荷的能力。

[0071] 上述改性剂和其它成分可以本领域熟知的量和形式存在于聚酰胺组合物中,包括所谓的纳米材料形式,其中颗粒的至少一个维数在 1-1000nm 范围内。

[0072] 本文所述的聚酰胺组合物优选地为熔融混合的共混物,其中所有聚合物组分均匀分散在彼此中,而且所有非聚合成分均匀分散在聚合物基质中并且由聚合物基质粘合,使得共混物形成统一的整体。可使用任何熔融混合方法来混合本发明的聚合物组分和非聚合物成分。例如,可将聚合物组分和非聚合物成分添加到熔融搅拌器中,例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、搅拌机;单螺杆或双螺杆捏合机、或班伯里密炼机。可通过单步加料一次性完成,也可分步进行,然后进行熔融混合。当以分步方式加入聚合物组分和非聚合物成分时,首先加入部分聚合物组分和 / 或非聚合物成分并熔融混合,随后再加入剩余聚合物组分和非聚合物成分,并进一步熔融混合,直至获得混合充分的组合物。

[0073] 根据本发明的多层结构表现出,聚酰胺层与阻挡层之间无需接合层亦有良好的粘附性,以及柔韧性、良好阻隔性能和良好机械特性的良好组合,并且尤其适于其中多层结构与流体并且更具体地讲与机动车燃料如汽油、加氧和含醇汽油、以及柴油接触的应用中。根据本发明的多层结构可具有多层膜、多层片材、多层中空体或多层容器形式。根据本发明的多层结构优选地具有中空体的形式,并且更优选地具有软管、管线、导管、管状物、管材或管道的形式,在聚酰胺层内优选地具有由 EVOH 制得的阻挡层。

[0074] 由于上述优点,具有中空体形式的多层结构尤其适用于需要传送流体,尤其是燃料,更具体地讲是机动车燃料的应用。燃料的实例为机动车燃料如汽油、加氧和含醇汽油、以及柴油。

[0075] 虽然就许多应用而言,具有本文所述中空体形式的多层结构的横截面可为圆形,但是也可设想其它形状,包括椭圆形或其它非圆形状。本发明多层结构的壁可以是光滑的,或可包括光滑区隔断的波纹区(下文称为“部分波纹化多层结构”),或可在其整个长度上波纹化(下文称为“连续波纹化多层结构”)。根据本发明的连续或部分波纹化多层结构能够在有限空间内使结构路径复杂化,如汽车和其它车辆引擎区域中存在的那些。

[0076] 根据本发明的多层结构由任何熔融挤塑方法制得,包括共挤出、吹塑、或注塑,优选共挤出。在多层共挤出方法中,可使用单独的挤出机挤出每种类型的聚合物组合物。设定挤出机的温度设置和其它工艺条件,使得它们适于被挤出的组合物。这避免在挤出步骤期间,不得不将较低温度熔融的聚合物组合物暴露于比正常加工温度更高的温度下,同时使得在适宜的温度下挤出更高温度熔融的聚酰胺。得自挤出物流的单独的熔融物合并于适当设计的口模内,并且布置成所期望的多层排列。共挤出方法的实例包括型坯挤出和波纹挤出。型坯挤出和波纹挤出是用于制造任意长度中空塑性体的常规技术。在型坯挤出和波纹挤出期间,组合物以热可模塑态通过挤出头芯棒和口模之间的间隙挤出。“型坯挤出”是指用于制造在一段长度上具有相同横截面的中空制品的技术。使芯棒和口模成型以制得所期望的横截面,并且使用例如同心圆形芯棒和口模之间的环形模头间隙制备管和管道。在它离开模头组合件后,可将熔融物通过气隙拉伸至较薄的横截面。然后使熔融物冷却并且保持其形状。“波纹挤出”是指用于制造具有波纹区的中空制品的方法,所述波纹区可被光

滑区隔断。在该情况下,将芯棒和口模放置在设备模块的两个半块中。当来自挤出头的熔融材料到达模块时,由热空气或对模具腔体表面的真空膨胀将它拉制成模具制品形状。此类方法描述于例如美国专利6,764,627和6,319,872以及国际专利申请公布W0 03/055664中。

[0077] 可取决于最终所用应用,选择多层结构的总厚度。确定根据本发明的多层结构的聚酰胺层和阻挡层的厚度比率,以在最佳成本下满足功能要求,如柔韧性、机械特性、和/或阻隔性能。优选的是,本发明多层结构的聚酰胺层具有范围为50%或约50%至95%或约95%,优选50%或约50至80%或约80%的壁厚,并且阻挡层优选地具有范围为5%或约5%至50%或约50%,优选20%或约20%至50%或约50%的壁厚,所述百分比基于多层结构的总壁厚。

[0078] 根据本发明的多层结构还可包括一个或多个附加层。附加层的实例包括导电聚合物层、从生产废料回收或再循环的再磨物料层、以及多个阻挡层。由EVOH制得的阻挡层可形成最内层(与所含流体直接接触),或者多层结构还可包括其它最内层。本文所述的聚酰胺层可形成最外层(与环境直接接触),或者多层结构可包括其它最外层。

[0079] 其它最内层的实例无限制地包括聚酰胺材料如包含上述半芳族共聚酰胺的那些、PA6、PA66和聚酯如PBT和TEE,并且还可被改性以达到静电荷耗散。

[0080] 其它最外层的实例包括弹性体层、功能层、和/或它们的组合。优选的弹性体材料选自氯丁二烯橡胶、乙烯丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯二烯橡胶(EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶、氢化丙烯腈-丁二烯橡胶(HNBR)、环氧氯丙烷橡胶(ECO)、氯磺化聚乙烯、硅橡胶、增塑PVC、以及它们的混合物。

[0081] 功能层包括但不限于编织层、加强层、隔热层和更软覆盖层。饰带的实例可以是具有聚酰胺、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或金属长丝的长丝饰带以及这些材料的织造织物。隔热层的实例可为金属箔,如铝箔。更软覆盖层的实例可以是由橡胶构成或由热塑性弹性体构成的层。

[0082] 在一个方面,本发明涉及使用本文所述的多层结构传送流体(优选燃料)。

[0083] 在另一方面,本发明涉及传送流体(优选燃料)的方法,所述方法包括使流体(优选燃料)通过本文所述的多层结构。

[0084] 实施例

[0085] 下文实施例提供了本文所述的组合物、用途和方法的更多详情。

[0086] 使用以下材料来制备本发明和比较实施例的多层结构。

[0087] 材料

[0088] EVOH:具有约32摩尔%的乙烯含量并且以名称 **EVAL**[®] F171 214由Kuraray Ltd.提供的乙烯/乙烯醇共聚物。

[0089] 聚酰胺 PA612/6T 1:由以下物质制得的共聚酰胺 :a) 由对苯二甲酸和六亚甲基二胺组成的A组单体 ;和 b) 由十二烷二酸和六亚甲基二胺组成的B组单体,其中A组单体以25摩尔%的量存在,并且B组单体以75摩尔%的量存在,所述摩尔百分比基于所述共聚酰胺。

[0090] 聚酰胺 PA612/6T 2:由以下物质制得的共聚酰胺 :a) 由对苯二甲酸和六亚甲基二胺组成的A组单体 ;和 b) 由十二烷二酸和六亚甲基二胺组成的B组单体,其中A组单体以

30 摩尔%的量存在,并且 B 组单体以 70 摩尔%的量存在,所述摩尔百分比基于所述共聚酰胺。

[0091] 聚酰胺 PA12:以商品名 Grilamid L25FVS40 由 EMS(Sumter, SC, USA) 提供的增塑 PA12。

[0092] 聚酰胺 PA612:以商品名 Zytel[®] 由 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, Delaware, USA) 提供。

[0093] MAH-g- 乙烯辛烯共聚物:包含 72 重量%的乙烯、28 重量%的辛烯和约 0.6 重量%的接枝马来酸酐的乙烯辛烯共聚物。

[0094] 乙烯-辛烯聚合物:以名称 Engage[™]由 Dow Chemicals 提供的包含 72 重量%的乙烯、28 重量%的辛烯的聚合物。

[0095] MAH-g-EPDM 1:乙烯、丙烯和降冰片烯的三元共聚物,所述三元共聚物包含 70 重量%的乙烯和 0.5 重量%的降冰片烯,以及约 0.9 重量%的接枝马来酸酐。

[0096] MAH-g-EPDM 2:乙烯、丙烯和降冰片烯的三元共聚物,所述三元共聚物包含 70 重量%的乙烯和 0.5 重量%的降冰片烯,以及约 0.4 重量%的接枝马来酸酐。

[0097] LLDPE:在 190 °C 下密度为 0.919g/cm³并且 MFR 为 1.2g/10min 的 LLDPE,由 Borealis 提供。

[0098] 官能化 LLDPE:在 190 °C 下密度为 0.918g/cm³并且 MFR 为 2g/10min 的 MAH- 接枝 LLDPE。

[0099] 增塑剂:N- 丁基苯磺酰胺,以名称 Uniplex 214 由 Unitex Chemical Corporation(Greensboro, NC, USA) 提供。

[0100] 抗氧化剂 1:4,4' - 双(a,a- 二甲基苄基)二苯胺,以商品名 Naugard[®] 445 由 Chemtura Corporation(Middlebury, Conn., USA) 提供。

[0101] 抗氧化剂 2:4,4' - 亚丁基二(6-叔丁基间甲酚)],以名称抗氧化剂 383-SWP 由 Akron Chemicals(Akron, Ohio, USA) 提供。

[0102] 抗氧化剂 3:三(2,4- 二叔丁基苯基)亚磷酸盐,以商品名 Irgaflex[®] 168 由 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, New York, USA) 提供。

[0103] 热稳定剂:比率为 7 : 1 : 1 的碘化钾、碘化铜和二硬脂酸铝的混合物。

[0104] 炭黑母料:乙烯丙烯酸甲酯树脂中的包含 45 重量%炭黑的母料。

[0105] 组合物的混合。通过在 ZSK 25mm 双螺杆挤出机中熔融共混表 1 中示出的成分,制备实施例 E1、E2、E3 和 E4 以及比较实施例 C3 和 C4 的组合物,所述挤出机在约 260 °C 下运转,并且生产能力为约 15kg/h。比较实施例 C1 和 C2 的组合物以及 EVOH 树脂以购自它们供应商的原样使用。表 1 中所示的成分量以按聚酰胺组合物总重量计的重量百分比形式给出。将配制的混合物以花边或股线的形式挤出,并放入水浴中冷却,随后将其短切成颗粒并放入密封的铝内衬袋子中,以防止其吸收水分。所有材料在进一步使用前,在 70 °C 下于除湿干燥机中干燥过夜。

[0106] 测试样本的制备。由共挤出方法来制备两层结构。壁厚由标称 25%的内层材料和 75%的外层材料构成(总厚度:0.65mm)。

[0107] 挤出装置包括与三层管材口模连接的三个独立的单螺杆挤出机。使用购自

Polysystems 的具有 30mm 单螺杆的挤出机和购自 Randcastle 的具有 15mm 单螺杆的挤出机进行多层结构外层聚酰胺材料的进料；并且使用购自 Bramag 的 25mm 单螺杆挤出机进行内层 EVOH 材料（如“材料”部分中所述）的进料。挤出管线设有口模，所述口模具有 14mm(0.55") 的模体和 11.4mm(0.45") 的芯棒。管线速度在 5.5-6m/min(18-20ft/min) 范围内。采用 8.8mm(0.348") 筛选器和 330mmHg(13") 真空，将挤出管真空筛选达到所需尺寸。聚酰胺组合物在下列温度特征下挤出：就用于比较实施例 1 和 2(C1 和 C2) 和实施例 1 和 2(E1 和 E2) 外层的组合物而言，210-230℃；就用于实施例 3 和 4(E3 和 E4) 外层的组合物而言，210-250℃；并且就用于所有比较实施例 1 至 4(C1-C4) 内层和实施例 1 至 4(E1-E4) 内层的 EVOH 而言，190-225℃。

[0108] 实施例（表中缩写为“E”）和比较实施例（表中缩写为“C”）的组合物描述于表 1 中。

[0109] 测量

[0110] 首先通过从两层结构上切割矩形条并且将所述层拉开，测试聚酰胺层与 EVOH 阻挡层之间的粘附力表 1 中给出的“0”值对应于显示无粘附力或其中两层在切割结构时感觉分开的测试样本。

[0111] 依照与 SAE J 2260 说明书中所述相似的方法，由剥离强度测量来量化粘附力。使用冲刀从两层结构上切下 125mm×6.25mm 量度的矩形纵向长条，获得具有笔直平行并且无缺陷边缘的测试样本。将所述长条的一端切成尖头，以有利于将两层手动拉开。将层拉开 37.5mm 长度，以提供可夹在 Instron 张力检验器中的拉条。初始夹具间距 25mm。然后以 50mm/min 的恒定夹头速度将层剥离开，直至夹头总位移为 125mm。测定 12.5mm 至 100mm 位移范围内的平均剥离力，并且以长条每单位宽度的力 (N/mm) 形式计算剥离强度。由五个测试样本获得的剥离强度的平均值示于表 1 中。

[0112] 表 1

[0113]

	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4
PA12	100	-	-	-	-	-	-	-
PA612	-	100	71.0	59.9	-	-	-	-
PA612/6T 1	-	-	-	-	65.1	66.1	-	-
PA612/6T 2	-	-	-	-	-	-	66.1	56.1
MAH-g-乙烯辛烯共聚物	-	-	-	-	12.5	15	15	20
乙烯-辛烯聚合物	-	-			12.5	15	15	20
MAH-g-EPDM 1	-	-	19.4	4.2	-	-	-	-
MAH-g-EPDM 2			4.2					
LLDPE	-	-	-	25	-	-	-	-
官能化 LLDPE	-	-	-	10	-	-	-	-
增塑剂	-	-	5	-	6	-	-	-

[0114]

抗氧化剂 1	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂 2	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂 3	-	-	-	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
热稳定剂	-	-	0.4	-	0.4	0.4	0.4	0.4
炭黑母料	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0
分离共挤出层的平均剥离强度 /N mm ⁻¹	0	0	0.4	0.6	1.2	1.8	2.0	2.3

[0115] 如表 1 中所示,包括由 PA12(对应于常规用于多层结构的聚酰胺,所述多层结构用于传送燃料)制得的聚酰胺层的比较多层结构(C1)显示聚酰胺层与 EVOH 阻挡层之间无粘附力。对于包括由另一种脂族聚酰胺即 PA612 制得的聚酰胺层的多层结构(C2),观察到相似的不良性能。比较结构 C3 和 C4 的聚酰胺层组成中存在一种或多种官能化聚烯烃(抗冲改性剂),稍稍改善了聚酰胺层对 EVOH 阻挡层的粘附力,然而即使当 MAH-g-聚烯烃含量为 23.6 重量%时,包含抗冲改性 PA612 的这些多层结构(C3 和 C4)仍具有不可接受的不良粘附力。不良粘附力将造成多层结构在正常使用条件下劣化或脱层,致使机械特性下降。

[0116] 相比之下,如本发明所述的多层结构,即包括由半芳族共聚酰胺制得的聚酰胺层和 EVOH 阻挡层的多层结构,表现出层之间强大的粘附力。表 1 中示出的数据表明,样本 E1 至 E4 提供比比较样本 C1-C4 更强的对 EVOH 阻挡层的粘附力。具体地讲,剥离如本发明所述的多层结构(E1 至 E4)的层需要 1.2-2.3N/mm 的较强的力,而 0-0.6N/mm 的较弱的力足以剥离比较多层结构(C1-C4)的层。