



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111132829 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201880061690.8

(22)申请日 2018.08.22

(30)优先权数据

62/550,044 2017.08.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/047412 2018.08.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/040551 EN 2019.02.28

(71)申请人 路博润先进材料公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 C·M·玛卡迪亚

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 唐秀玲

(51)Int.Cl.

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/34(2006.01)

B32B 27/40(2006.01)

B32B 1/08(2006.01)

F16L 11/04(2006.01)

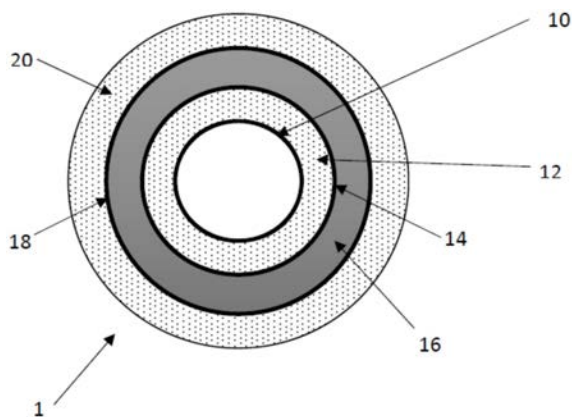
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

燃油管线应用中的多层柔性管状制品

(57)摘要

本发明提供一种可用于燃料管线应用中的多层柔性管状制品,其包含热塑性聚氨酯层(10、14、18)、乙烯-乙烯醇层(16)和任选地聚酰胺聚合物层(12、20),以提供对燃料渗透的有效屏障,并减少化学品从管冲洗到燃料中。



1. 一种用于输送挥发性烃燃料的多层、柔性、管状制品,包括:
 - (a) 热塑性聚氨酯层;
 - (b) 乙烯-乙烯醇层;和
 - (c) 任选地,聚酰胺聚合物层;和。
2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯具有通过ASTM D790测量的50,000psi或更小的挠曲模量。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯包括(i) 二异氰酸酯组分、(ii) 至少25重量%的多元醇组分、和任选地(iii) 扩链剂二醇的产物。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的制品,其中所述多元醇组分包括聚酯多元醇,其包括丁二醇和癸二酸的反应产物。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的制品,其中所述多元醇组分包括聚醚多元醇、聚己内酯多元醇或聚硅氧烷多元醇中的任一种。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制品,其中所述多层、柔性、管状制品的内层是所述热塑性聚氨酯层。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的制品,其中所述制品基本上不含含氟聚合物。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的制品,其包括聚酰胺聚合物层。
9. 根据权利要求8中任一项所述的制品,包括位于所述聚酰胺聚合物层和所述乙烯-乙烯醇层之间的一个或多个另外的热塑性聚氨酯层。
10. 根据权利要求8所述的制品,其中所述热塑性聚氨酯层、所述乙烯-乙烯醇层、所述聚酰胺层和所述一个或多个另外的热塑性聚氨酯层是共挤出的。
11. 一种汽车,其包括燃料管线,其中所述燃料管线包括权利要求1至10中任一项所述的多层、柔性管状制品。
12. 一种用于输送挥发性烃燃料的多层、柔性管状制品,包括:
 - (a) 内层,其中所述内层包括热塑性聚氨酯材料,其中所述热塑性聚氨酯材料由(1) 二异氰酸酯组分、(ii) 多元醇中间组分和任选地(iii) 扩链剂组分的反应产物组成,其中所述热塑性聚氨酯具有通过ASTM D790测量的50,000psi或更小的挠曲模量;和
 - (b) 至少一个聚酰胺聚合物层;
 - (c) 至少一个乙烯-乙烯醇层;和
 - (d) 任选地,至少一个另外的热塑性聚氨酯层,其位于所述聚酰胺聚合物层和所述乙烯-乙烯醇层之间。
13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述多元醇中间组分包括聚酯多元醇,其包括丁二醇和癸二酸的反应产物。
14. 根据权利要求12所述的制品,其中所述多元醇中间组分包括聚醚多元醇。
15. 根据权利要求12所述的制品,其中所述多元醇中间组分包括聚己内酯多元醇。
16. 根据权利要求12所述的制品,其中所述内层和所述另外的热塑性聚氨酯层由不同的热塑性聚氨酯组合物制成。
17. 根据权利要求12所述的制品,其中所述内层和所述另外的热塑性聚氨酯层由相同的热塑性聚氨酯组合物制成。
18. 一种用于减少从燃料管的化学品冲洗的方法,包括以下步骤:

提供多层、柔性管状制品,其包括(a)热塑性聚氨酯的内层、(b)至少一个聚酰胺聚合物层、和(c)至少一个乙烯-乙烯醇层,其中所述至少一个聚酰胺聚合物层和所述至少一个乙烯-乙烯醇层被挤出在所述内层上。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述内层包括热塑性聚氨酯材料,其中所述热塑性聚氨酯材料由(i)二异氰酸酯组分、(ii)至少25重量%的多元醇中间组分和任选地(iii)扩链剂组分的反应产物组成,其中所述热塑性聚氨酯的通过ASTM D790测量的挠曲模量为50,000psi或更小。

20.柔性、多层管状制品为了减少发动机中的挥发性烃类燃料的化学品冲洗的用途,所述制品包括(a)内层和(b)外层,其中所述内层包括热塑性聚氨酯材料,其中所述热塑性聚氨酯材料由(i)二异氰酸酯组分、(ii)包括丁二醇和癸二酸的反应产物的聚酯多元醇以及(iii)扩链剂二醇的反应产物组成,其中所述热塑性聚氨酯的通过ASTM D790测量的挠曲模量为50,000psi或更小,其中所述外层包括聚酰胺聚合物层和/或乙烯-乙烯醇层。

燃油管线应用中的多层柔性管状制品

技术领域

[0001] 本发明涉及多层管和用于制造这种多层管的组合物。

背景技术

[0002] 多层或层压橡胶管通常用于汽车加油管和类似设备中的燃油传输。这种燃料管的一个问题是某些烃类燃料可以作为溶剂起作用,其从燃料管中浸出化学化合物。另外,为了满足日益严格的排放要求,多层燃料管已成为标准,并且向燃料管中添加了新材料,以提供更好的屏障来防止烃释放到环境中。这些新材料中的一些包括含氟聚合物,但是,在某些情况下,含氟聚合物与环境相关。这些改进的屏障材料的另一个问题是它们通常非常坚硬,不能为所有应用提供必要的柔性。因此,期望提供一种柔性燃料管,该柔性燃料管限制了化学品从该管冲洗到燃料中,并且提供了防止烃排放的适当屏障。另外,具有不含含氟聚合物的柔性燃料管将是有益的。

发明内容

[0003] 在一个实施方案中,本发明提供了一种用于运输挥发性烃燃料的多层柔性管状制品,其包含(a)热塑性聚氨酯层、(b)乙烯-乙烯醇层、和任选地(c)聚酰胺聚合物层。在另一个实施方案中,本发明提供了一种用于运输挥发性烃燃料的多层柔性管状制品,其包含(a)热塑性聚氨酯层、(b)乙烯-乙烯醇层、和(c)聚酰胺聚合物层。

[0004] 用于热塑性聚氨酯层的热塑性聚氨酯组合物包含聚异氰酸酯、多元醇中间组分和任选的扩链剂组分的反应产物。多元醇中间组分可以选自聚酯、聚醚、聚己内酯和其他已知的多元醇中间体。在本发明的一个实施方案中,热塑性聚氨酯组合物包含25重量%或更多的多元醇中间组分,并且通过ASTM D790测量的挠曲模量为50,000psi或更小。

具体实施方式

[0005] 本发明提供了一种用于运输挥发性烃燃料的多层柔性管状制品,其包含(a)热塑性聚氨酯层、(b)乙烯-乙烯醇层、和任选地(c)聚酰胺聚合物层。在一些实施方案中,聚酰胺聚合物层是必需的,而不是任选的。多层柔性管状制品的各层被共挤出或一层一层地挤出,而在管的各层之间不需要另外的粘合剂层(也称为“粘结层”)。用于制造本发明的层的每种组合物是众所周知的,但是关于每种组合物的附加特征在下面更详细地描述。

[0006] 热塑性聚氨酯

[0007] 热塑性聚氨酯通常是聚异氰酸酯组分、多元醇中间组分和任选的扩链剂组分的反应产物。

[0008] 本领域技术人员已知的任何聚异氰酸酯均可用于制备可用于本发明的TPU组合物。在一些实施方案中,聚异氰酸酯组分包括一种或多种二异氰酸酯,其可以选自芳族二异氰酸酯或脂族二异氰酸酯或其组合。有用的聚异氰酸酯的实例包括但不限于:芳族二异氰酸酯,如4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)、间二甲苯二异氰酸酯(XDI)、亚苯基-1,4-二

异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯二异氰酸酯(TODI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI),以及脂族二异氰酸酯,如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯(BDI)、五亚甲基二异氰酸酯(PDI)和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)。可以使用两种或更多种聚异氰酸酯的混合物。

[0009] 如本领域技术人员所理解的,用于制备可用于本发明的TPU组合物的异氰酸酯将取决于最终复合层压结构的期望性能。

[0010] 可用于本发明的TPU组合物也使用多元醇中间组分制备。多元醇中间体包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚硅氧烷多元醇及其组合。

[0011] 合适的羟基封端的聚酯中间体包括数均分子量(Mn)为约300至约10,000、约400至约5,000或约500至约4,000的线性聚酯。分子量通过末端官能团的测定来确定并且与数均分子量有关。聚酯中间体可以如下制备:(1)一种或多种二元醇与一种或多种二羧酸或酸酐的酯化反应,或(2)转酯化反应,即,一种或多种二元醇与二羧酸的酯的反应。通常优选二元醇与酸的摩尔比大于一摩尔以获得末端羟基占主导的线性链。合适的聚酯中间体还包括各种内酯,例如通常由 ϵ -己内酯和双官能引发剂(如二乙二醇)制成的聚己内酯。所需聚酯的二羧酸可以是脂族、环脂族、芳族或其组合。可以单独使用或混合使用的合适二羧酸通常具有总共4至15个碳原子并且包括:丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、环己烷二甲酸等。还可以使用以上二羧酸的酸酐,如邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。己二酸是优选的酸。反应形成所需聚酯中间体的二元醇可以是脂族、芳族或其组合,包括上文在扩链剂部分中所述的任何二醇,并且具有总共2至20或2至12个碳原子。合适的实例包含乙二醇、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-环己烷二甲醇、十亚甲基二醇、十二烷二醇和其混合物。

[0012] 在一些实施方案中,二聚脂肪酸可用于制备聚酯多元醇,所述聚酯多元醇可用于制造可用于本发明的TPU组合物。可用于制备聚酯多元醇的二聚脂肪酸的例子包括可商购自Croda的PriplastTM聚酯二醇/多元醇和可商购Oleon的Radia[®]聚酯二醇。

[0013] TPU组合物的多元醇组分还可包含一种或多种聚己内酯聚酯多元醇。可用于本文所述技术的聚己内酯聚酯多元醇包括衍生自己内酯单体的聚酯二醇。聚己内酯聚酯多元醇由伯羟基封端。合适的聚己内酯聚酯多元醇可以由 ϵ -己内酯和双官能引发剂(如二乙二醇、1,4-丁二醇,或本文列出的任何其它二元醇和/或二醇)制成。在一些实施例中,聚己内酯聚酯多元醇是衍生自己内酯单体的线性聚酯二醇。

[0014] 有用的实例包含:CAPATM 2202A,其是数均分子量(Mn)为2,000的线性聚酯二醇;和CAPATM 2302A,其是Mn为3,000的线性聚酯二醇,二者均可商购自柏斯托多元醇有限公司(Perstorp Polyols Inc.)。这些材料还可以被描述为2-氧杂环庚酮与1,4-丁二醇的聚合物。

[0015] 聚己内酯聚酯多元醇可以由2-氧杂环庚酮和二醇制备,其中二醇可以是1,4-丁二醇、二乙二醇、单乙二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇或其任何组合。在一些实施方案中,用于制备聚己内酯聚酯多元醇的二醇是线性的。在一些实施方案中,聚己内酯聚酯多元醇由1,4-丁二醇制备。在一些实施方案中,聚己内酯聚酯多元醇的数均分子量为300至

10,000,或400至5,000,或400至4,000,或甚至1,000至4,000。

[0016] 可用于制造本发明的TPU组合物的羟基封端的聚醚中间体包括衍生自具有总共2至15个碳原子的二醇或多元醇的聚醚多元醇,在一些实施方案中,为与包括具有2到6个碳原子的环氧烷(通常为环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物)的醚反应的烷基二醇或多元醇。例如,羟基官能聚醚可以通过以下产生:首先使丙二醇与环氧丙烷反应,然后随后与环氧乙烷反应。由环氧乙烷产生的伯羟基比仲羟基更具反应性,并且因此是优选的。有用的市售聚醚多元醇包含:包括与乙二醇反应的环氧乙烷的聚(乙二醇)、包括与丙二醇反应的环氧丙烷的聚(丙二醇)、包括与四氢呋喃反应的水的聚(四甲撑醚二醇)(其可以被描述为聚合的四氢呋喃并且通常被称为PTMEG)。合适的聚醚多元醇还包括烯化氧的聚酰胺加合物,并且可以包括例如包含乙二胺和环氧丙烷的反应产物的乙二胺加合物,包含二乙三胺与环氧丙烷的反应产物的二乙三胺加合物,以及类似的聚酰胺型聚醚多元醇。共聚醚也可用于所述组合物中。典型的共聚醚包括THF与环氧乙烷或THF与环氧丙烷的反应产物。这些可从BASF获得,如嵌段共聚物PolyTHF®B、无规共聚物PolyTHF®R。通过测定末端官能团,各种聚醚中间体通常具有数均分子量(Mn),数均分子量为大于约500,例如约500至约10,000,约500至约5,000,或约700至约3000。在一些实施方案中,聚醚中间体包括两种或更多种不同分子量的聚醚的共混物,例如2,000Mn和1,000MnPTMEG的共混物。

[0017] 可用于制备本发明的TPU组合物的羟基封端的聚碳酸酯包括通过使二醇与碳酸酯反应而制备的那些。美国专利4,131,731由于其羟基封端的聚碳酸酯及其制备的公开内容通过引用并入本文。这样的聚碳酸酯是直链的并且具有末端羟基基团,而基本上排除了其他末端基团。必需反应物是二醇和碳酸酯。合适的二醇选自含4至40个,或甚至4至12个碳原子的脂环族和脂族二醇,以及每分子含2至20个烷氧基的聚氧化烯二醇,每个烷氧基含2至4个碳原子。合适的二醇包括含有4至12个碳原子的脂族二醇,例如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、氢化二亚油基二醇、氢化二油基二醇、3-甲基-1,5-戊二醇;和脂环族二醇,例如1,3-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-环己二醇-、1,3-二羟甲基环己烷-、1,4-内亚甲基-2-羟基-5-羟甲基环己烷和聚亚烷基二醇。反应中使用的二醇可以是单一的二醇,也可以是二醇的混合物,这取决于最终产物的期望性能。被羟基封端的聚碳酸酯中间体通常是本领域和文献中已知的那些。合适的碳酸酯选自自由5至7元环组成的碳酸亚烷基酯。适用于本文的碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸四亚甲基酯、碳酸1,2-亚丙酯、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚乙酯、碳酸1,3-亚戊酯、碳酸1,4-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯和碳酸2,4-亚戊酯。同样,本文合适的是碳酸二烷基酯、脂环族碳酸酯和碳酸二芳基酯。碳酸二烷基酯在每个烷基中可包含2至5个碳原子,并且其具体实例为碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。脂环族碳酸酯,特别是二脂环族碳酸酯,在每个环状结构中可含有4至7个碳原子,并且可以有一个或两个这样的结构。当一个基团是脂环族基团时,另一个基团可以是烷基或芳基。另一方面,如果一个基团是芳基,则另一个可以是烷基或脂环族。在每个芳基中可包含6至20个碳原子的合适的碳酸二芳基酯的实例是碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯和碳酸二萘酯。

[0018] 在一些实施方案中,多元醇中间体还可包含遥爪聚酰胺多元醇。合适的聚酰胺低聚物,其包括遥爪聚酰胺多元醇,没有太多限制,并且包括低分子量聚酰胺低聚物和在主链结构中包含N-烷基化酰胺基团的遥爪聚酰胺(包括共聚物)。遥爪聚合物是含有两个反应性

端基的大分子。胺封端的聚酰胺低聚物可用作所公开技术中的多元醇。术语聚酰胺低聚物是指具有两个或更多个酰胺键的低聚物,或者有时将指定酰胺键的量。聚酰胺低聚物的一个子集是遥爪聚酰胺。遥爪聚酰胺是具有高百分比或指定百分比的单一化学类型的两个官能团的聚酰胺低聚物,例如两个末端胺基(表示伯、仲或混合物),两个末端羧基,两个末端羟基(再次表示伯、仲或混合物)或两个末端异氰酸酯基(表示脂族的、芳族的或混合物)。可以满足遥爪的定义的双官能度百分比的范围包括至少70、80、90或95摩尔%的双官能低聚物,而不是更高或更低的官能度。反应性胺封端的遥爪聚酰胺是遥爪聚酰胺低聚物,其中末端基团均为胺类型,伯胺或仲胺及其混合物,即不包括叔胺基。

[0019] 在一个实施方案中,遥爪低聚物或遥爪聚酰胺将具有通过圆盘以5rpm旋转的布鲁克菲尔德圆盘粘度计测量的粘度,其在70°C的温度下小于100,000cps,在70°C小于15,000或10,000cps,在60或50°C下小于100,000cps,在60°C下小于15,000或10,000cps;或在50°C下小于15,000或10,000cps。这些粘度是不含溶剂或增塑剂的纯遥爪预聚物或聚酰胺低聚物的粘度。在一些实施方案中,遥爪聚酰胺可以用溶剂稀释以获得在这些范围内的粘度。

[0020] 在一些实施方案中,聚酰胺低聚物是这样的物质:分子量低于20,000g/摩尔,例如经常低于10,000;5,000;2,500;或2,000g/mol,其具有两个或多个酰胺键。遥爪聚酰胺具有与聚酰胺低聚物相同的分子量偏好。可以将多种聚酰胺低聚物或遥爪聚酰胺与缩合反应连接以形成通常大于100,000g/mol的聚合物。

[0021] 通常,酰胺键是由羧酸基团与胺基团的反应或内酰胺的开环聚合反应形成的,例如,其中环结构中的酰胺键被转化为聚合物中的酰胺键。在一个实施方案中,单体的大部分胺基为仲胺基或内酰胺的氮为叔酰胺基。当胺基与羧酸反应形成酰胺时,仲胺基形成叔酰胺基。为了本公开的目的,例如内酰胺中的酰胺的羰基被认为衍生自羧酸基团。内酰胺的酰胺键由氨基羧酸的羧基与相同氨基羧酸的胺基反应形成。在一个实施方案中,我们希望用于制备聚酰胺的少于20、10或5摩尔%的单体在酰胺键的聚合中具有3或更高的官能度。

[0022] 如果用于形成这些键的另外的单体可用于聚合物的预期用途,则本发明的聚酰胺低聚物和遥爪聚酰胺可包含少量的酯键、醚键、氨基甲酸酯键、脲键等。

[0023] 如前所述,许多酰胺形成单体每个重复单元平均形成一个酰胺键。它们包括当彼此反应时的二酸和二胺,氨基羧酸和内酰胺。这些单体与同一组中的其他单体反应时,也会在形成的重复单元的两端形成酰胺键。因此,我们将使用酰胺键的百分比以及来自酰胺形成单体的重复单元的摩尔百分比和重量百分比。酰胺形成单体将用于指在形成正酰胺的缩合连接反应中,每个重复单元平均形成一个酰胺键的单体。

[0024] 在一个实施方案中,连接烃类键的含杂原子的键的总数的至少10摩尔%,或至少25、45或50,或甚至至少60、70、80、90或95摩尔%表征为酰胺键。杂原子键是诸如酰胺、酯、氨基甲酸酯、脲、醚键之类的键,其中杂原子连接通常表征为烃的低聚物或聚合物的两部分(或具有碳碳键,例如烃键)。随着聚酰胺中酰胺键的数量增加,聚酰胺中来自酰胺形成单体的重复单元的数量增加。在一个实施方案中,至少25重量%,或至少30、40、50或甚至至少60、70、80、90或95重量%的聚酰胺低聚物或遥爪聚酰胺是来自酰胺形成单体的重复单元,也被鉴定为在重复单元的两端形成酰胺键的单体。这样的单体包括内酰胺、氨基羧酸、二羧酸和二胺。在一实施方案中,聚酰胺低聚物或遥爪多胺中至少50、65、75、76、80、90或95摩尔%的酰胺键是叔酰胺键。

[0025] 叔酰胺键在酰胺键总数中的百分比可通过以下公式计算：

$$[0026] \quad \text{叔酰胺键}\% = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{叔}N,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{总}N,i} \times n_i)} \times 100$$

[0027] 其中： n 是单体的数目；指数 i 指某种单体； $w_{\text{叔}N}$ 是在聚合反应中形成叔酰胺键或作为叔酰胺键一部分的单体中的平均氮原子数（注：形成端基的胺在聚合反应中不形成酰胺基，其量不包括在 $w_{\text{叔}N}$ 中）； $w_{\text{总}N}$ 是在聚合反应中形成叔酰胺键或为叔酰胺键一部分的单体中的平均氮原子数（注意：形成端基的胺在聚合反应中不形成酰胺基，其量不包括在 $w_{\text{总}N}$ 中）； n_i 是具有指数 i 的单体的摩尔数。

[0028] 通过以下公式计算所有含杂原子的键（连接烃键）总数中酰胺键的百分比：

$$[0029] \quad \text{酰胺键}\% = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{总}S,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{总}S,i} \times n_i)} \times 100$$

[0030] 其中： $w_{\text{总}S}$ 是单体中含杂原子的键（连接烃键）的平均数与在聚酰胺聚合中通过与含羧酸单体反应而从单体形成的含杂原子的键（连接烃键）的数量的和；并且其他所有变量如上所述。如本文所用，术语“烃键”仅是由重复单元中的连续碳碳键（即，没有杂原子如氮或氧）形成的每个重复单元的烃部分。该烃部分将是环氧乙烷或环氧丙烷的乙烯或丙烯部分；十二烷基内酰胺的十一烷基、乙二胺的亚乙基和己二酸的 $(\text{CH}_2)_4$ （或亚丁基）基团。

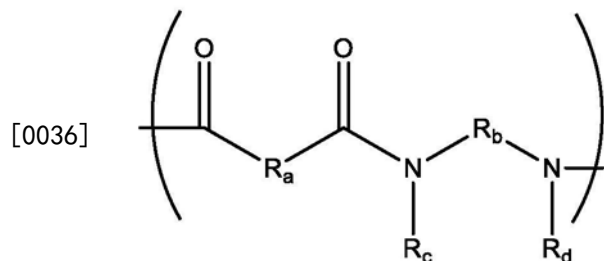
[0031] 在一些实施方案中，形成酰胺或叔酰胺的单体包括二羧酸、二胺、氨基羧酸和内酰胺。合适的二羧酸是其中二羧酸的亚烷基部分是2到36个碳原子的环状、直链或支链（任选地包含芳香族基团）亚烷基，任选地二酸的每3或10个碳原子包含至多1个杂原子，更优选地4到36个碳原子（与亚烷基部分相比，二酸将包含多2个的碳原子）。这些包括二聚脂肪酸、氢化二聚酸、癸二酸等。

[0032] 合适的二胺包括具有至多60个碳原子的那些，对于二胺的每个3或10个碳原子，任选地包含一个杂原子（除了两个氮原子外），并且任选地包括多种环状、芳族或杂环基团，只要其中一个或两个胺基是仲胺。

[0033] 这样的二胺包括Albermarle的Ethacure™ 90（假定为 N,N' -双（1,2,2-三甲基丙基）-1,6-己二胺）；Dorf Ketal的Clearlink™ 1000，或Huntsman的Jefflink™ 754； N -甲基氨基乙醇；二羟基封端、羟基和胺封端的或二胺封端的聚（环氧烷），其中亚烷基具有2-4个碳原子并且分子量为约40或100-2,000； N,N' -二异丙基-1,6-己二胺； N,N' -二（仲丁基）苯二胺；哌嗪；高哌嗪；和甲基哌嗪。

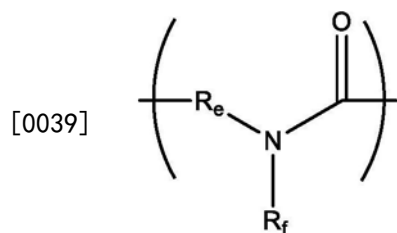
[0034] 合适的内酰胺包括其中具有4至12个碳原子的直链或支链亚烷基链段，使得在内酰胺的氮上不具有取代基的环结构具有总共5至13个碳原子（当一个包含羰基时）并且在氮原子上的取代基（如果内酰胺是叔酰胺）是具有1至8个碳原子的烷基，更期望具有1至4个碳原子的烷基。十二烷基内酰胺、烷基取代的十二烷基内酰胺、己内酰胺、烷基取代的己内酰胺和具有较大亚烷基的其他内酰胺是优选的内酰胺，因为它们提供具有较低 T_g 值的重复单元。氨基羧酸具有与内酰胺相同的碳原子数。在一些实施方案中，在氨基羧酸的胺和羧酸基团之间的直链或支链亚烷基中的碳原子数为4至12，并且在胺基团的氮上的取代基（如果它是仲胺基团）是具有1至8个碳原子或1或2至4个碳原子的烷基。

[0035] 在一个实施方案中,合乎期望的是至少50wt.%,或至少60wt.%、70wt.%、80wt.%或90wt.%的所述聚酰胺低聚物或遥爪聚酰胺包括来自二酸和二胺的重复单元,重复单元的结构为:



[0037] 其中: R_a 是二羧酸的亚烷基部分并且是2到36个碳原子的环状、直链或支链(任选地包含芳族基团)亚烷基,任选地二酸的每3个或10个碳原子包含至多1个杂原子,更优选地4到36个碳原子(所述二酸比所述亚烷基部分包含多2个碳原子);和 R_b 是直接键或2到36或60个碳原子,并且更优选地2或4到12个碳原子的直链或支链(任选地是或包含一个或多个环状、杂环或芳香族部分)亚烷基(任选地每10个碳原子含有至多1或3个杂原子),并且 R_c 和 R_d 单独地为1到8个碳原子,更优选地1或2到4个碳原子的直链或支链烷基,或者 R_c 和 R_d 连接在一起形成1到8个碳原子的单个直链或支链亚烷基,或者任选地 R_c 和 R_d 中的一个在碳原子处连接到 R_b ,更合乎期望地, R_c 和 R_d 为1或2到4个碳原子的烷基。

[0038] 在一个实施方案中,合乎期望的是至少50wt.%,或至少60wt.%、70wt.%、80wt.%或90wt.%的所述聚酰胺低聚物或遥爪聚酰胺包括来自下述结构的内酰胺或氨基二羧酸的重复单元:



[0040] 取决于引发剂类型,衍生自内酰胺或氨基羧酸的低聚物中的重复单元可以处于多种取向,其中每个 R_e 独立地4至12个碳原子的直链或支链的亚烷基,并且每个 R_f 独立地为1至8个碳原子、更理想地为1或2至4个碳原子的直链或支链烷基。

[0041] 在一些实施方案中,遥爪聚酰胺多元醇包括具有以下的那些:(i)由通过重复单元与选自羧基或伯胺或仲胺的官能端基之间的键连接的单体聚合衍生的重复单元,其中至少70摩尔%的遥爪聚酰胺具有恰好两个相同功能类型的官能端基,它们选自氨基或羧基端基;(ii)包含至少两个酰胺键的聚酰胺链段,其特征在于其是由胺与羧基反应衍生的,并且所述聚酰胺链段包含重复单元,该重复单元衍生自两种或多种选自内酰胺、氨基羧酸、二羧酸和二胺的单体的聚合;(iii)其中连接烃类键的含杂原子的键的总数的至少10%是酰胺键;和(iv)其中至少25%的酰胺键被表征为叔酰胺键。

[0042] 可用于本发明的TPU组合物可任选地使用扩链剂组分制备。扩链剂包括二醇、二胺和其组合。

[0043] 合适的扩链剂包含相对小的多羟基化合物,例如具有2到20个、或2到12个或2到10个碳原子的低级脂肪族或短链二元醇。合适的实例包含乙二醇、二甘醇、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、十二烷二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、六亚甲基二醇、庚二醇、壬二醇、十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺和羟乙基间苯二酚(HER)等以及其混合物。在一些实施方案中,扩链剂包含BDO、HDO、3-甲基-1,5-戊二醇或其组合。在一些实施方案中,扩链剂包含BDO。可以使用其他二醇,例如芳族二醇,但是在一些实施方案中,本文所述的TPU基本上不含或甚至完全不含此类材料。

[0044] 为了制备可用于本发明的TPU组合物,可以使三种反应物(多元醇中间体、二异氰酸酯和扩链剂)一起反应。可以使用用于使三种反应物反应的任何已知方法制备TPU。在一个实施方案中,所述方法是所谓的“一锅(one-shot)”法,其中将所有三种反应物加入挤出机反应器中并使其反应。二异氰酸酯的当量与含羟基组分(即,多元醇中间体和扩链剂二醇)的总当量之比可以为约0.95到约1.10、或约0.96到约1.02,和甚至约0.97到约1.005。使用尿烷催化剂的反应温度可以为约175到约245℃,并且在另一个实施例中为180到220℃。

[0045] 在另一个实施方案中,还可以利用预聚物过程来制备TPU。在预聚物路线中,多元醇中间体通常与当量过量的一种或多种二异氰酸酯反应以形成其中含有游离或未反应的二异氰酸酯的预聚物溶液。反应通常在合适的尿烷催化剂的存在下在约80到约220℃或约150到约200℃的温度下进行。随后,以通常等于异氰酸酯末端基以及任何游离或未反应的二异氰酸酯化合物的当量加入如上所述的扩链剂。因此,总二异氰酸酯与多元醇中间体和扩链剂的总当量的总当量比可以为约0.95到约1.10、或约0.96到约1.02,和甚至约0.97到约1.05。扩链反应温度通常为约180到约250℃或约200到约240℃。通常,预聚物路线可以在包含挤出机的任何常规装置中进行。在这种实施方案中,多元醇中间体在挤出机的第一部分中与当量过量的二异氰酸酯反应以形成预聚物溶液,并且随后在下游部分处加入扩链剂并且使其与预聚物溶液反应。可以使用任何常规的挤出机,包含配备有长径比为至少20并且在一些实施例中为至少25的屏障型螺杆的挤出机。

[0046] 在一个实施方案中,在进料端与模头端之间具有多个加热区和多个进料口的单螺杆或双螺杆挤出机上混合配料。可以在一个或多个进料口处加入配料,并且可以对离开挤出机的模头端的所得TPU组合物进行制粒。

[0047] 按照常规程序和方法制备各种聚氨酯,并且由于如上所述,通常可以使用任何类型的聚氨酯,各种量的其特定组分、各种反应物比率、加工温度、催化剂的量、如各种类型的挤出机等聚合设备通常都是常规的,并且是本领域和文献中熟知的。

[0048] 对于本发明,在一些实施方案中,TPU可以通过在“一锅”聚合过程中使组分一起反应来制备,其中将所有组分(包含反应物)同时或基本上同时加入到经过加热的挤出机中并使其反应以形成TPU。在其它实施方案中,TPU可以通过以下制备:首先使聚异氰酸酯组分与多元醇组分的某一部分反应从而形成预聚物,并且然后通过使预聚物与剩余的反应物反应来完成反应,从而产生TPU。

[0049] 在聚合反应期间可以存在一种或多种聚合催化剂。通常,可以利用任何常规催化剂使二异氰酸酯与多元醇中间体或扩链剂反应。特别是加速二异氰酸酯的NCO基团与多元醇和扩链剂的羟基之间的反应的合适的催化剂的实例是现有技术已知的常规叔胺,例如,三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环[2.2.2]辛烷等;并且还特别是有机金属化合物,如钛酸酯、铁化合物(例如,乙酰丙

酮铁)、锡化合物(例如,二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二月桂酸亚锡)、或脂肪族羧酸的二烷基锡盐(例如,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等)、或铋化合物(例如,辛酸铋、月桂酸铋等)。催化剂的通常用量为每100重量份多羟基化合物(b) 0.0001到0.1重量份。

[0050] 在一个实施方案中,用于本发明的多层柔性燃料管的TPU组合物具有根据ASTM D790测量的挠曲模量为50,000psi或更小。

[0051] 在本发明的一个实施方案中,TPU组合物包含二异氰酸酯组分、多元醇中间组分和任选的扩链剂组分的反应产物,其中多元醇中间组分占反应混合物的至少25重量%,或占反应混合物重量的25重量%以上。

[0052] 乙烯-乙烯醇

[0053] 乙烯-乙烯醇("EVOH")通常是通过使约20至60摩尔%,例如约25至50摩尔%的乙烯与约40至80摩尔%,例如50至75摩尔%的乙酸乙烯酯共聚,然后水解或醇解制备的。衍生自大于约80摩尔%的乙酸乙烯酯的共聚物的EVOH往往难以挤出,而具有小于约40摩尔%的乙酸乙烯酯的那些通常不能提供良好的屏障性能。

[0054] 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物可以在催化剂如甲醇钠或氢氧化钠的存在下水解或醇化,直到达到期望量转化(皂化)为乙烯-乙烯醇聚合物。

[0055] EVOH还可以包含少量的可选共聚单体,例如丙烯、丁烯-1、戊烯-1或4-甲基戊烯-1,以免改变共聚物的固有性能-通常基于总共聚物最多约5摩尔%。EVOH熔点优选在约150℃至190℃的范围内。在210℃下使用2160g重量,EVOH熔体流动指数通常为约0.5至30g/10min。

[0056] 聚酰胺聚合物

[0057] 用于本发明的聚酰胺聚合物通常也称为尼龙。这些聚合物通常是任何长链合成聚合物酰胺或超聚酰胺,它们具有重复的酰胺基作为主聚合物链的组成部分。基本上,这些聚酰胺有两种类型,由二胺和二酸制得的类型以及通过 ω -氨基酸如 ω -氨基十一烷酸的自缩合而制得的类型。普通尼龙是由六亚乙基二胺和己二酸制成的,并且可以根据本发明使用。类似的聚酰胺由六亚甲基二胺和癸二酸制成。还有另一种由 ϵ -己内酰胺制成的聚酰胺,它通过自缩合机理反应,就好像它是 η -氨基己酸一样。

[0058] 可用于本发明的聚酰胺包括被称为尼龙6(聚己内酰胺)、尼龙11(聚十一内酰胺)和/或尼龙12(聚十二内酰胺)的聚酰胺。

[0059] 如上所述,本发明提供了一种用于运输挥发性烃燃料的多层柔性管状制品,其包含(a)热塑性聚氨酯层、(b)乙烯-乙烯醇层、和任选地(c)聚酰胺聚合物层。在另一个实施方案中,本发明提供了一种用于运输挥发性烃燃料的多层柔性管状制品,其包含(a)热塑性聚氨酯层、(b)乙烯-乙烯醇层、和(c)聚酰胺聚合物层。

[0060] 现在转向附图,示出了多层柔性管状制品的示例性构造。在图1和图2中,都示出了多层管状物品(1、2)。在两个实施方案中,多层管状制品包括第一TPU层10,其是管的内部(直接燃料接触)层。图1的实施方案包括聚酰胺(尼龙)层12作为与TPU层10直接相邻的第二层。实施方案1中的下一层是第二TPU层14,其后是EVOH层16。在EVOH层上包括另一层TPU 18和聚酰胺(尼龙)20。应该注意,所有这些层都通过TPU层10、15和18粘合在一起,而无需使用单独的粘合剂或粘结层。图2的实施方案示出了层的不同布置。在该实施方案中,EVOH层16直接位于第一TPU层10附近,随后是第二TPU层14和聚酰胺(尼龙)层12。

[0061] 本发明的制品可以通过本领域技术人员已知的任何方法制造。在一个实施方案中,将热塑性聚氨酯层、EVOH层、聚酰胺层以及在聚酰胺和EVOH的层之间的一个或多个另外的中间热塑性聚氨酯层共挤出。共挤出方法是本领域已知的。例如,在美国专利4,182,603和5,641,445中描述了共挤出设备和方法。

[0062] 应当注意,本发明不限于附图中所示的示例性构造。取决于最终用途,可以使用TPU、EVOH和聚酰胺(尼龙)的任何配置。在一个实施方案中,TPU层是内部(燃料接触)层,以避免化学品从燃料管中不希望的冲出或浸出到燃料中。

[0063] 在上述任何实施方案中,热塑性聚氨酯层包含聚异氰酸酯组分、多元醇中间组分和任选的扩链剂组分的反应产物。在一个实施方案中,多元醇中间体包括聚醚多元醇,例如PTMEG。在另一个实施方案中,多元醇中间体包括聚酯多元醇,例如丁二醇和癸二酸的反应产物(丁二醇癸二酸酯)。在另一个实施方案中,多元醇中间体包括聚己内酯多元醇。在具有多个TPU层的实施方案中,取决于管的特定应用或用途的要求,每个层可以相同或不同。例如,在一个实施方案中,内部TPU层(例如,图1和2中的10)可以包括聚酯多元醇,例如癸二酸丁二醇酯,而外部TPU层中的一个或多个(例如,图1和图2中的14和18)可包含聚醚或聚己内酯多元醇。

[0064] 另外,在上述多层柔性管状制品的任何实施方案中,一个或多个TPU层可以具有通过ASTM D790测量的50,000psi或更小的挠曲模量。

[0065] 进一步,此外,在上述多层柔性管状制品的任何实施方案中,TPU组合物可包含25重量%或更多的多元醇中间组分。据认为,TPU组合物中多元醇的这种水平提供了燃料管线应用所需的柔性。

[0066] 另外,在本发明的一个实施方案中,多层柔性管状制品不含或基本上不含含氟聚合物。

[0067] 本发明的多层柔性管状制品特别适合用于燃料管线应用,包括液体和蒸气燃料管线应用。多层柔性管状制品也可以用于燃料容纳系统中。特别地,这些管可以用在汽车系统中,该汽车系统包括发动机和燃料管线,其中燃料管线包括本文所述的多层管状制品。

[0068] 考虑到多层柔性管状制品的潜在应用,本发明还包括减少燃料管中化学品冲洗的方法。该方法包括提供多层柔性管状制品,其包括(a)热塑性聚氨酯的内层,(b)至少一个聚酰胺聚合物层,和(c)至少一个EVOH层,其中所述至少一个聚酰胺聚合物层和至少一个EVOH层被挤出在所述内层上。多层管还可在聚酰胺和EVOH层之间包括一个或多个附加的热塑性聚氨酯层。在该方法的一个实施方案中,多层管状制品的内层包含热塑性聚氨酯材料,其中该热塑性聚氨酯材料由以下物质的反应产物组成:(i)二异氰酸酯组分,(ii)至少25重量%的多元醇中间组分,和(iii)扩链剂组分,其中热塑性聚氨酯的通过ASTM D790测量的挠曲模量为50,000psi或更低。在该方法中,多元醇中间体可以是包含丁二醇与癸二酸的反应产物的聚酯多元醇。

[0069] 本发明还包括柔性多层管状制品为了减少发动机中的挥发性烃类燃料的化学品冲洗的用途,所述制品包含(a)内层,其中所述内层包含热塑性聚氨酯材料,其中所述热塑性聚氨酯材料由(i)二异氰酸酯组分、(ii)多元醇组分以及(iii)任选的扩链剂二醇的反应产物组成,和(b)外层,其中该外层包含聚酰胺聚合物层和/或EVOH层。在一个实施方案中,多层管包括聚酰胺聚合物层和EVOH层两者,在其间有热塑性聚氨酯层。多层结构中使用的

热塑性聚氨酯组合物可以具有通过ASTM D790测量的50,000psi或更小的挠曲模量。在一个实施方案中,多元醇组分包括聚酯多元醇,其为丁二醇与癸二酸的反应产物。

[0070] 除非另有说明,否则本文提供的所有分子量值均为重均分子量。除非另有说明,所有分子量值均已通过GPC分析确定。

[0071] 如本文所使用的,与“包含(including)”、“含有(containing)”或“特征在于(characterized by)”同义的过渡术语“包括(comprising)”是包含性或开放式的,并且不排除另外的未陈述的要素或方法步骤。然而,在本文中对“包含”的每个陈述中,意图是术语还涵盖作为替代实施例的短语“基本上由……组成”和“由……组成”,其中“由……组成”排除未指定的任何元素或步骤并且“基本上由……组成”准许包括额外的未列举的不实质上影响所考虑的组合物或方法的基本或基础和新颖特性的元素或步骤。

[0072] 尽管出于说明本发明的目的已经示出了某些代表性实施方案和细节,但是对于本领域的技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的范围的情况下,可以在其中进行各种变更和修改。就此而言,本发明的范围仅受所附权利要求书的限制。

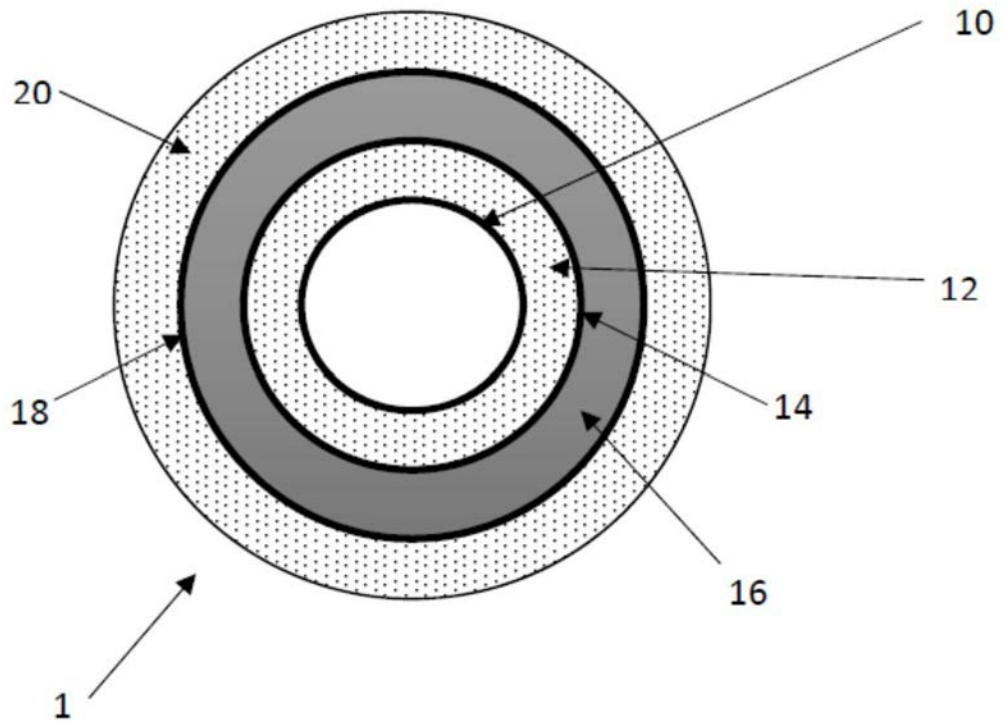


图1

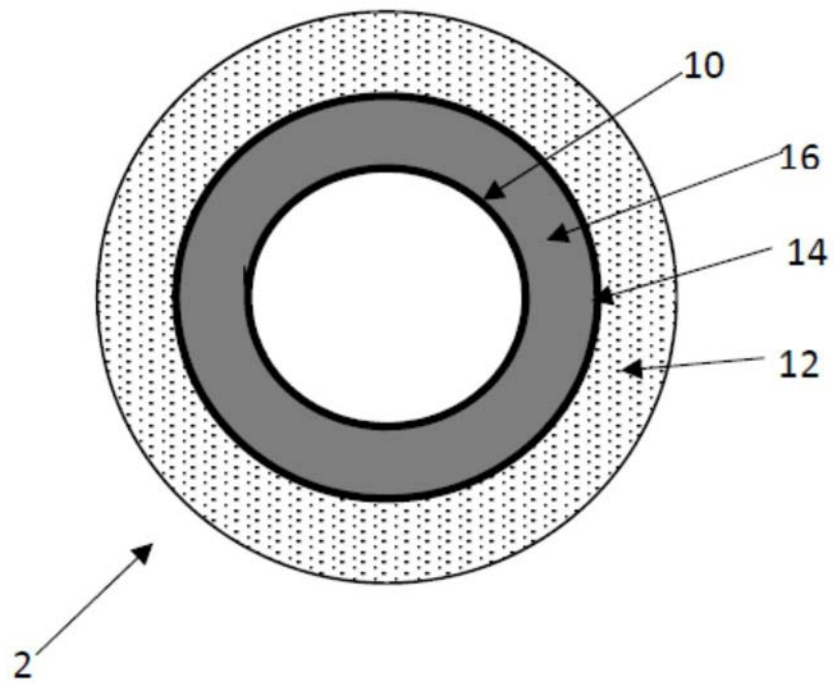


图2