(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
B32B 27/08
B32B 27/32

(45) 공고일자 2004년03월10일
(11) 등록번호 10-0403877
(24) 등록일자 2003년10월20일

(21) 출원번호 10-1996-0005205
(22) 출원일자 1996년02월29일

(65) 공개번호 10-1996-0033744
(43) 공개일자 1996년10월22일

(30) 우선권주장 195 07 026.7 1995년03월01일 독일(DE)

(73) 특허권자 데구사 악티엔게젤샤프트
독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

(72) 발명자 슈테판 뢰베르
독일연방공화국 데-22453 함부르크 브루크캄프스베크 2

한스 리스
독일연방공화국 데-45772 마를 베고닌슈트라쎄 9

(74) 대리인 이병호

심사관 : 이수형

(54) 열가소성 다층 복합체 및 이로부터 제조된 제품

요약

본 발명은 열적, 기계적 성질이 개선된 복합품을 제공한다.
이는 폴리비닐리덴 플루오라이드 성형 조성물 층 I, 폴리아미드(a)와 폴리글루타르이미드(b)의 혼합물을 기본으로 하는 성형 조성물을 포함하고 층 I에 직접 인접한 층 II, 반응성 그룹을 함유하는 적절한 커플링제 층 III 및 폴리올레핀 성형 조성물을 포함하고 층 III에 직접 인접한 층 IV를 인접한 층이 서로 견고하게 결합되어 있는 상태로 하나 이상 함유하는 열가소성 다층 복합품으로써 성취된다.
본 발명에 의해 특성이 바람직하게 개선된 복합품을 수득할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 각각 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 기본으로 하는 하나 이상의 층을 포함하는 열가소성 다층 복합체에 관한 것이다.
폴리올레핀, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리아미드 각각은 일련의 몇몇 용도에는 부적합하다.
폴리아미드가 기본적으로 우수한 기계적 특성, 특히 우수한 인성을 보유하기는 하지만, 폴리아미드는 많은 응용 분야에 있어서, 차단 작용이 불량하다. 따라서 극성 물질이 쉽게 폴리아미드를 통해 이동할 수 있다. 이러한 점은 예를 들

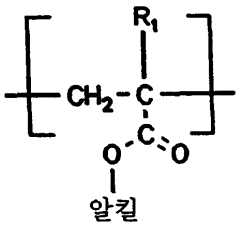
어, 알콜 함유 연료를 수송하는 연료 라인의 경우에 있어서 매우 불리하다.
반면에, 폴리비닐리덴 플루오라이드는 극성 물질 및 비극성 물질 모두에 우수한 차단 작용을 한다. 그러나, 충격 감도가 불리하고, 특히 노치 충격 인성이 불충분하다.
폴리올레핀은 연료에 대한 차단 작용이 일련의 몇몇 용도에는 불충분하다. 결과적으로, 환경에 대한 관심이 증가하고 법규가 강화됨에 따라, 예를 들면, 주유소에 있는 지하 공급 라인에 있어서, 예를 들면, 연료를 수송하기 위한 단일층 폴 리올레핀 파이프를 개선된 차단 작용을 갖는 파이프로 대체한다. 마찬가지로, 자동차 섹터에 있어서, 폴리올레핀으로 이루어진 탱크는 다양한 층들이 서로 견고하게 결합되어 있어야만 하는, 차단층이 하나 이상인 다층 탱크로 대체되어야 한다. 그러나, 폴리올레핀이 위에서 언급한 물질보다 현저하게 저렴하고, 또한 용접성도 문제점이 적다. 이러한 점은 특히 파이프 및 폴리올레핀 라인에 있어서 매우 유리하다.
당해 분야의 숙련가들은 거의 대부분의 중합체, 즉, 폴리아미드, 폴리올레핀 및 폴리비닐리덴 플루오라이드가 서로 비혼화성이고, 이 때문에 다층 복합체의 제조에서 적층된 층들 간의 충분한 접착이 달성될 수 없음을 알고 있다. 그러나, 산업적인 적용에 있어서는 견고한 결합이 절대적으로 필요하다.
폴리아미드와 폴리올레핀의 복합체는 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 커플링제로서, 일련의 제품, 예를 들어 바이넬(BYNEL ?, 판매원: 듀퐁(DuPont))과 에드머(ADMER ?, 판매원: 미쓰이(Mitsui))가 시판되고 있다. 이 복합체들 역시, 불충분한 채색 적성과 차단 작용으로 인해 많은 응용에 있어서 부적합하다.
본 발명의 목적은 전단 응력에 민감하지 않고 기계적 특성이 우수한 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리올레핀의 내용매성 및 내열성 복합체를 제공하는 것이다. 특히, 당해 복합체는 매우 우수한 층간 접착력을 제공해야 한다. 당해 복합체는 공압출에 의해서 또는 압착에 의해서 제조될 수 있어야 하고, 취입 성형, 연신 및 열 성형에 의해서 우수한 층간 접착력을 보유하면서 추가로 가공될 수 있어야 한다.
이러한 본 발명의 목적은
폴리비닐리덴 플루오라이드 성형 조성물 층(I),
성형 조성물을 포함하는 층(I)에 바로 인접하여 위치하는, 폴리아미드(a)와 폴리글루타르이미드(b)의 혼합물을 기본으로 하는 층(II),
반응성 그룹을 함유하는 적합한 커플링제 층(III) 및
폴리올레핀 성형 조성물을 포함하는 층(III)에 바로 인접한 층(IV)을, 인접 층들이 서로 견고하게 결합되어 있는 상태로 포함하는 열가소성 다층 복합체에 의해 성취된다.
층(IV)는 또한 층(III)과 동일할 수도 있다.
층(I)은 바람직하게는 가소제를 함유하지 않는 형태로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 함유한다. 중합체의 제조방법 및 구조가 문헌(참조: Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Marcel Dekker Inc. New York - Basle - HongKong, p. 101 ff. ; Kunststoff-Handbuch, lst edition, volume XI, Carl Hanser Verlag Munich (1971), p. 403 ff.)에 공지되어 있다.
본 발명에 따라, 이러한 층은 또한 다른 단량체를 40중량%이하 함유하는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 중합체를 함유할 수도 있다. 언급할 수 있는 이러한 추가의 단량체의 예에는 트리플루오로에틸렌, 에틸렌, 프로펜 및 헥사플루오로프로펜이 있다.
본 발명에 따라 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드의 용융 유동 지수는 일 반적으로 17g/10분 미만, 바람직하게는 2 내지 13g/10분(DIN 53 735)이다.
층(II)의 적절한 성분(a)는 일차적으로 지방족 호모폴리아미드와 코폴리아미드이다. 언급할 수 있는 예에는 4.6-; 6.6-; 6.12-; 8.10-; 10.10-폴리아미드 등이 있다. 6-; 10.12-; 11-; 12.12- 및, 특히 12-폴리아미드가 바람직하다[폴리아미드의 명명은 국제 표준에 따르고, 여기서 첫번째 숫자는 출발 디아민의 탄소수를 나타내고, 끝 숫자는 디카복실산의 탄소수를 나타낸다. 숫자가 하나만 있으면, 출발 물질이 a, ω -아미노카복실산 또는 이로부터 유도된 락탐임을 의미한다(참조: H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, page 272, VDI-Verlag (1976).].
코폴리아미드가 사용되면, 예를 들어, 조-산으로서 아디프산, 세박산, 수베르산, 이소프탈산, 테레프탈산 또는 조-디아민으로서 비스(4-아미노사이클로헥산) 메탄, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등을 함유할 수 있다.
이러한 폴리아미드의 제조방법은 공지되어 있다(예: B. D. B. Jacobs, J. Zimmerman, Polymerization Processes, p. 424-467; Interscience Publishers, New York (1977); DE-B 21 52 194).
폴리아미드로서 또한 적합한 것은 문헌[참조: 미국 특허 제2 071 250호; 제2 071 251호; 제2 130 523호; 제2 130 948호; 제2 241 322호; 제2 312 966호; 제2 512 606호; 제3 393 210호 또는 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 18, Wiley amp; Sons (1982), pp. 328 및 435]에 기술된 바와 같은 혼합된 지방족/방향족 중축합물이다. 폴리아미드로서 또한 적합한 중 축합물은 폴리(에테르 에스테르 아미드) 또는 폴리(에테르 아미드)이다. 이러한 생성물은 예를 들어, 다음 문헌(참조: 독일 특허 제27 12 987호, 제25 23 991호 또는 제30 06 961호)에 기재되어 있다.
1.65 내지 2.4의 바람직한 범위의 상대 점도(η_{rel})에 상응하는 폴리아미드의 분자량(수평균)은 5,000 이상, 바람직하게는 10,000 이상이다.
층(II)의 성분(a)로서의 폴리아미드는 본 발명에 따르는 특성에 방해되지 않는 한, 다른 열가소성 수지를 40중량% 이하 함유할 수 있다. 특히, 본원에서 언급할 수 있는 것은 폴리카보네이트[H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York (1981)], 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pp. 393-406; Ullmans Encyclopadie der technischen Chemie, 4th edition, vol, 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), pp. 279-284] , 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체[Ullmans Encyclopadie der technischen Chemie, 4th edition, vol

, 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), pp. 277-295)], 아크릴로니트릴-스티렌-공중합체[Ullmans Encyclopadie der technischen Chemie, 4th edition, vol. 19, Verlag Chemie Weinheim (1981), p. 273 ff] 또는 폴리페닐렌 에테르(독일 특허 제32 24 691호 및 제32 24 692호, 미국 특허원 제3 306 874호, 제3 306 875호 및 제4 028 341호)가 있다.

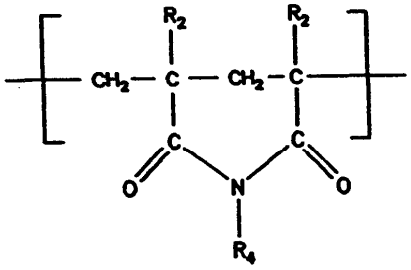
필요한 경우, 폴리아미드는 내충격성이 개질될 수 있다. 적합한 개질제는 예 를 들면, 에틸렌-프로필렌 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(유럽 특허원 제295 076호), 폴리펜테닐렌, 폴리옥테닐렌 또는 알케닐방향족 화합물과 지방족 올레핀 또는 디엔(유럽 특허원 제261 748호)과의 랜덤 또는 블록 공중합체이다. 또한, 언급할 수 있는 내충격성 개질 고무는 다음과 같다: (메트)아크릴레이트의 점성 플라스틱 코어를 포함하는 코어/셀 고무, 유리전이온도(Tg)가 -10℃ 미만이고 코어가 가교결합될 수 있는 부타디엔 또는 스티렌-부타디엔 고무. 셀은 스티렌 및/또는 메틸 메타크릴레이트 및/또는 추가의 불포화 단량체로 구성될 수 있다(독일 특허 제 21 44 528호, 제37 28 685호). 내충격성 개질 성분 비는 목적하는 특성이 손상되지 않도록 선택되어야 한다.

층(II)의 성분(a)로서의 폴리아미드 이외에, 층(II)는 추가로 층(II)의 성분(b)를 함유한다. 층(II)의 성분(b)로서는, 바람직하게는 다음 기본 구성 블록 (i) 98.8중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 60중량%, (ii) 98.8%중량 이하, 바람직하게는 30 내지 80중량%, (iii) 20중량% 미만, 바람직하게는 2 내지 10중량% 및 (iv) 1.2 내지 20중량%, 바람직하게는 1.5 내지 12중량%, 특히 바람직하게는 2 내 지 10 중량%를 함유하는 폴리글루타르이미드를 사용한다:

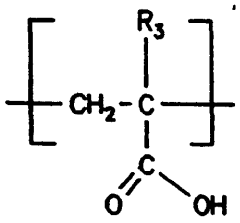
(i)



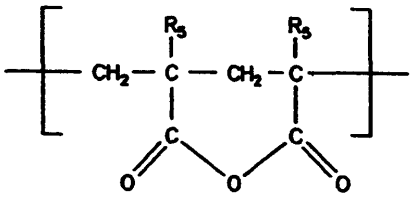
(ii)



(iii)



(iv)



상기 식에서,

알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이고,

R_1 내지 R_5 는 각각 동일하거나 상이하며, C_nH_{2n+1} (여기서, n은 0 내지 6이다)이다.

알킬 및 R_1 내지 R_5 가 메틸 라디칼인 기본 구성 블록을 함유하는 것이 바람직하다.

층(II)의 성분(b)로서의 상기 중합체는 폴리글루타르이미드로서 기술되며, 그 이유는 이들이, 사이클릭 산 이미드를 제공하기 위해 두개의 인접한 카복실레이트 그룹들이 반응하여 생성된 폴리(알킬)아크릴산 에스테르이기 때문이다. 이미드 형성은 바람직하게는 암모니아 또는 1차 아민, 예를 들면, 메틸아민을 사용하여 수행할 수 있다. 생성물과 이의 제조방법은 공지되어 있다(참조: Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Marcel Dekker Inc. New York - Basle - Hongkong, p. 223 ff; H.G. Elias, Makromolekule, Huthing and Wepf Verlag Basle

-Heidelberg-New York; 미국 특허 제2 146 209호, 제4 246 374호).
본 발명에 따라 사용되는 폴리글루타르이미드의 용융 유동 지수는 일반적으로 30g/10분 미만, 바람직하게는 0.3 내지 15g/10분이다.
저온 충격 인성을 증가시키기 위해, 폴리글루타르이미드는 적당한 개질제를 추가로 함유할 수 있다. 예로서 언급할 수 있는 것은 폴리부틸 아크릴레이트 코어와 폴리메틸 메타크릴레이트 및/또는 폴리글루타르이미드의 셀을 포함하는 코어/셀 중합체이다. 언급한 예와는 별개로, 선행 기술에 따르는 추가의 개질제가 가능하 다.
층(II)를 위한 성형 조성물은, 우수한 혼련 작용을 갖는 혼합 장치, 예를 들면, 이축 배합기에서 층(II)의 성분(a)와 층(II)의 성분(b)의 융점에 의존하는 온도, 일반적으로 230 내지 330℃의 온도에서 층(II)의 성분(a)와 층(II)의 성분(b)를 용융 혼합시켜 통상적이고 공지된 방법에 따라 제조한다.
층(II)를 위한 성형 조성물은 또한, 사용되는 공압출 성형 또는 사출 성형장치에서 열가소성 다층 복합체를 제조하기 위해 사용되는 공급 압출기에서 제조할 수 있으며, 이는 제조 직후 추가의 중간 저장 없이 열가소성 다층 복합체의 층으로 가공할 수 있다.
층(II)의 성분(a)와 층(II)의 성분(b)는 40 내지 90:60 내지 10, 바람직하게는 60 내지 80:40 내지 20의 중량비로 사용된다.
언급할 수 있는 폴리올레핀의 예는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이다. 원칙적으로, 시판되고 있는 이들의 특정 등급이 사용될 수 있다. 적당한 폴리올레핀의 예는 다음과 같다: 고밀도, 중밀도 또는 저밀도, LDPE, 선형 폴리에틸렌, n-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물, 스티렌, 비닐 알콜 등과 같은 비교적 소량의 공단량체(최대 약 40중량% 이하)와의 에틸렌 공중합체, 이소택틱 또는 어택틱 호모폴리프로펠렌, 프로펜과 에텐 및/또는 1-부텐과의 공중합체, 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 등. 이러한 폴리올레핀은 또한 EPM 또는 EPDM 고무 또는 SEBS와 같은 내충격성 개질 성분을 함유할 수 있다.
폴리올레핀과 폴리아미드의 복합체를 위한 적절한 커플링제가 공지되어 있 다. 이들은 적합한 반응성 그룹으로 개질된 폴리올레핀계이다. 여기서, 반응성 그룹은 올레핀과의 공중합반응에 의해서 또는 그라프트 중합 반응에 의해서 혼입될 수 있다. 그라프트 중합 반응에서, 먼저 제조된 폴리올레핀은 불포화 작용성 단량체와 유리하게는 승온에서 유리 라디칼 공여체와 공지된 방법으로 반응한다.
적당한 반응성 그룹은 예를 들면, 산 무수물 그룹, 카복실산 그룹, 에폭사이드 그룹, 옥사졸린 그룹 또는 트리알콕시실란 그룹이다. 물론, 이들 중 산 무수물 그룹을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 적절한 커플링제는 무수물 그룹을 0.05 내지 10중량%, 특히 무수물 그룹을 0.2 내지 3중량% 함유하는 것들이다. 산 무수물그룹 또는 카복실산 그룹을 사용할 경우, 우수한 층간 접착력을 달성하기 위해서 층(II)에 사용되는 폴리아미드가 아미노 말단 그룹을 특정량, 바람직하게는 10mmol/kg 이상 함유하는 것이 유리하다.
적절한 커플링제는, 특히 상표명 바이넬(BYNEL, 듀퐁), 프리마코(PRIMACOR, 다우(Dow)), 폴리본드(POLYBOND, 비피(BP)), 오레박(OREVAC, 엘프(Elf)), 헤르코프라임(HERCOPRIME, 헤르쿨레스(Hercules))., 에폴렌(EPOLENE, 이스트맨(Eastman)), 호스타몬트(HOSTAMONT, 훽스트(Hoechst)), 엑셀로르(EXXELOR, 엑손(Exxon)) 및 아드머(ADMER, 미쓰이 페트로케미칼(Mitsui Petrochemical))로 시판되고 있는 것을 구입할 수 있다. 커플링제는 이 분야의 숙련가들에게 공지된 표준에 따라 상응하는 제품에 대한 기재 사항에 의해 선택된다.
층(I) 내지 층(IV)를 위한 성형 조성물에 통상적인 조제 및 첨가제(예: 난연제, 안정제, 가소제, 가공 조제, 점도 개선제, 충전제, 특히 전도성을 개선시키기 위한 충전제, 안료 등)를 가할 수 있다. 첨가된 특정 제제의 첨가량은 목적하는 특성이 심하게 영향받지 않도록 하는 양이다.
열가소성 다층 복합체는 하나 이상의 단계로 제조될 수 있다.
단일 단계 공정에서, 각종 용융물은 통상적인 방법으로 공압출시킨다. 단일 단계 사출 성형 공정에서는, 각종 용융물을 함께 금형에 도달하게 한 다음, 성형품을 냉각시킨다(다성분 사출 성형).
다단계 공정에서, 성분 중의 하나로부터 성형품을 먼저 제조한 다음, 압축, 사출 성형 또는 압출시켜 다른 성분과 결합시킨다.
본 발명의 열가소성 다층 복합체는 층(I) 내지 층(IV)를 다수 함유할 수 있다.
또한, 본 발명의 열가소성 다층 복합체는 층(I) 내지 층(IV) 이외의 층을 추가로 함유할 수 있다. 예를 들면, EVOH 층 또는 폴리아미드 층이 있다. 따라서, 예를 들면, 폴리아미드 성형 조성물 층이 층(II)와 층(III) 사이에 삽입될 수 있다.
본 발명은 또한 층(I) 내지 층(IV) 이외에, 분쇄 재생층 즉, 층(I) 내지 층(IV)를 위한 성형 조성물의 혼합물을 포함하는 층을 함유하는 다층 복합체를 포함한다. 이러한 분쇄 재생층용 분쇄 재생 재료는 일반적으로 다층 복합체 및 이로부터 성형되고 가공된 부품을 제조할 때 폐기물로서 발생하는 상응하는 다층 복합체의 기계적 분쇄에 의해 수득될 수 있다. 분쇄 재생 재료의 양과 관련된 조성은 다층 복합체의 조성에 상응한다. 그러나, 분쇄 재생 재료는 또한 적합한 성분, 예를 들면 성분 I 내지 성분 IV 중의 하나와 혼합될 수 있다. 분쇄 재생층의 조성과 위치는 인접한 층에 견고하게 결합되도록 선택된다.
층의 가능한 배열의 예를 다음 표에 나타낸다.
[표 1]: 본 발명의 열가소성 다층 복합체의 층 배열

층 배열	배열 순서
1	층(I) 층(II) 층(III) 층(IV)
2	층(I) 층(II) 층(III)
3	층(I) 층(II) 층(III) 층(IV) 층(III) 층(II)
4	층(I) 층(II) 층(III) 층(IV) 층(III) 층(II) 층(I)

표 1(계속)

층 배열	배열 순서
5	층(IV) 층(III) 층(II) 층(I) 층(II) 층(III) 층(IV)
6	층(IV) 층(III) 층(II) 층(I) 층(II) 층(III)
7	층(IV) 층(III) 분쇄 재생층 층(III) 층(II) 층(I) 층(II) 층(III)
8	층(IV) 층(III) EVOH 층 층(III) 층(II) 층(I) 층(II) 층(III)
9	층(I) 층(II) 폴리아미드 성형 조성물 층 층(III) 층(IV)

열가소성 다층 복합체의 각 층은 전기 전도성이고, 표면 저항은 $10^{9}\ \Omega$ 미만 일 수 있다. 중공 제품의 경우, 이들 층은 바람직하게 내부적으로 사용될 수 있다.
층은 공지된 방법에 의해 전기 전도성으로 할 수 있다. 예를 들면, 전도성 블랙, 탄소 섬유, 흑연 섬유 등을 15중량% 이하로 가한다.
본 발명의 열가소성 다층 복합체는 내성이 우수하고, 화학약품, 용매 및 연료의 확산에 대한 차단 작용이 우수하다. 또한, 층은 예를 들어, 가공된 부품의 열 팽창 또는 휨에 있어서, 각종 층들이 서로 전단되지 않도록 서로 견고하게 결합되어 있다. 또한, 본 발명의 복합체가 열성형, 취입 성형 또는 연신에 의해 추가로 가공될 때, 우수한 층간 접착력이 유지된다. 또한, (교호적으로) 수회 중첩된 본 발명의 다층 복합체를 함유하는 부품을 제조할 수도 있다.
본 발명의 다층 복합체는 구조물 분야, 특히 전기, 기계 구조물 및 자동차 산업 분야에 사용되며, 그 이유는 이 모든 분야에서, 예를 들면 폴리비닐리덴 플루오라이드의 차단 작용이 폴리올레핀과 폴리아미드의 우수한 기계적 특성과 결합되기 때문에, 또는 이 모든 분야에서 폴리아미드와 폴리올레핀의 불리한 특성, 예를 들면, 불만족스러운 내자외선성, 불충분한 내인소성 또는 불만족스러운 내약품성이 폴리비닐리덴 플루오라이드로 피복시킴으로써 상쇄되기 때문이다.
이러한 응용의 예는 (석유)화학 재료 수송용 다층 파이프와 브레이크액, 냉각액과 유압 오일 및 연료의 전달을 위한 자동차 섹터이다. 파이프는, 예를 들어 주유소에서 공급 라인으로 사용될 수도 있다. 또 다른 응용은 외부로부터 식수 속으로 오염물질이 확산되지 않도록 식수를 보호하는 식수 파이프이다.

추가의 응용은 예를 들면, 공압출에 이어, 취입 성형 공정으로 제조될 수 있 는 중공 제품이다. 이들은, 특히 탱크, 특히 자동차 섹터에서의 연료 탱크로서, 충전 포트, 특히 자동차 섹터에서의 연료 충전 포트로서, 및 필터용, 특히 자동차 섹터에서의 연료 필터용 하우징(housing)으로서 사용된다.
본 발명의 복합체는, 우수한 기계적 특성과 우수한 연료 확산 차단 작용의 결합으로 인해, 특히 연료와의 접촉을 피할 수 없는 자동차 섹터에 사용될 수 있다.
언급한 인자들은 다음 측정법에 의해 측정될 수 있다.
폴리글루타르이미드의 용융 유동 지수는 3.8kg의 하중하에 230℃에서 측정한다(DIN 53 735).
폴리비닐리덴 플루오라이드의 용융 유동 지수는 5kg의 하중하에 230℃에서 측정한다(DIN 53 735).
폴리아미드의 용액 점도(상대 점도 η_{rel})는 DIN 53 727/ISO 307에 따라서 25℃에서 농도가 0.5중량%인 m-크레졸 용액을 사용하여 측정한다.
아미노 말단 그룹을 측정하기 위하여, 폴리아미드 1g을 25℃에서 m-크레졸 50ml에 용해시킨다. 용액을 과염소산으로 전위차계적으로 적정한다.
폴리아미드 중의 카복실 말단 그룹을 측정하기 위해, 중축합물 1g을 질소 블랭킷하에 165℃에서 벤질 알콜 50ml에 용해시킨다. 용해 시간은 최대 20분이다. 용액을 지시제로서 페놀프탈레인을 사용하여 색상이 변할 때까지 에틸렌 글리콜 중의 KOH 용액(0.05mol KOH/ℓ)으로 적정한다.
계면에서의 기계적 분리능은 금속 쐐기(wedge)(절삭각: 5°, 하중: 2.5kg)를 사용하여 시험할 재료 계면을 분리하고자 시도하면서 시험한다. 만약 분리가 성분간의 경계에서 발생하면, 접착력은 불량하다. 반면에, 분리가 완전히 또는 부분적으로 두 성분 중의 하나의 내부에서 발생하면, 접착력은 우수하다.
문자로 표시된 실시예는 본 발명에 해당하지 않는다.
A. 성분 I.
PVDF 1: 폴리비닐리덴플루오라이드(용융 유동 지수: 13g/10분, 다이플로르(DYFLOR) LE-휠스 아게(HULS AG)).
PVDF 2: 폴리비닐리덴플루오라이드(용융 유동 지수: 8.5g/10분, 다이플로르EE-휠스 아게).
B. 성분 II.
층(II)의 성분(b)로서 사용되는 중합체는 알킬과 R_1 내지 R_5 가 각각 메틸인 상기 i) 내지 iv)로 표시된 구성 블록으로 이루어진다.
실시예에서 사용된 중합체의 조성:

	P1	P2	P3
구성 블록 i)의 중량%	100	20	57
구성 블록 ii)의 중량%	0	70	30
구성 블록 iii)의 중량%	0	4	3
구성 블록 iv)의 중량%	0	6	10
용융 유동 지수 [g/10분]	0.8	0.4	0.4

성분 II를 위한 혼합물은 270℃의 조성 온도에서 이축 배합기 속에서 제조한다. I 1: a: 폴리아미드 12(η_{rel}: 2.1; 가소제 함량: 0; 아미노 말단 그룹:
40mmol/kg; 카복실 말단 그룹: 20mmol/kg; 베스트아미드(VESTAMID) X7296-휠스 아게) 70중량부와
b: P1(폴리메틸 메타크릴레이트) 30중량부의 혼합물.
I 2: a: 폴리아미드 12(η_{nel}: 2.1; 가소제 함량: 15중량%, 아미노 말단 그룹:
40mmol/kg; 카복실 말단 그룹: 20mmol/kg; 베스트아미드 X7297-휠스 아게) 60중량부와
b: P2 40중량%의 혼합물.
I 3: a: 폴리아미드 12(η_{rel}: 2.1; 가소제 함량: 0; 아미노 말단 그룹:
40mmol/kg; 카복실 말단 그룹: 20mmol/kg; 베스트아미드 X7296-휠스 아게) 70중량부와
b: P3 30중량부의 혼합물.
C. 사용된 커플링제(성분 III):
CA 1: 성형 조성물이 무수물 그룹을 0.4중량% 함유하도록 말레산 무수물로 개질된 폴리에틸렌(LDPE)계 성형 조성물.
CA 2: 성형 조성물이 무수물 그룹을 0.1중량% 이상 함유하도록 말레산 무수물로 개질된 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체계 성형 조성물.
CA 3: 에틸렌과 프로필렌의 무수물 개질된 공중합체: 아드머 ? L2100(미쓰이).
CA 4: 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 무수물 개질된 공중합체; 바이넬 ? CXAE 374(듀퐁).
CA 5: 무수물 개질된 폴리에틸렌; 바이넬 ? CXA 4001(듀퐁).
D. 사용된 폴리올레핀(성분 IV):
PO 1: 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); MFI(190/5)=0.8g/10분; 베스톨렌(VESTOLEN) A 4042 R(휠스 아게).
PO 2: 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); MFI(190/5)=0.5g/10분; 베스톨렌 A 5041 R(휠스 아게).
E. 열가소성 다층 복합체의 제조

다층 압착판과 다층 파이프를 둘 다 제조한다.
압착판은 270℃에서 5분의 압축 시간 동안 실험실용 프레스로 제조한다. 층 두께는 각각의 경우 1mm, 즉 2층 압착판은 총 두께가 2mm이고, 3층 압착판은 두께가 3mm이며, 5층 압착판의 두께는 상응하게 5mm이다.
파이프는 5층 다이를 사용하여 실험실용 공압출 장치로 제조한다(5층 미만의 파이프 제조시, 적당한 수의 채널은 닫힌 상태로 둔다). 배럴 온도는 250℃(PVDF 1, PVDF 2, I 1, I 2, I 3)와 220℃(CA 1, CA 2, CA 3, CA 4, CA 5, PO 1, PO 2)이다.
외부 직경이 8mm이고 총 벽두께가 1mm인 파이프가 제조된다.
[표 2]: 다층 압착판

실험 번호	층의 배열 순서				저장 후 계면에서의 기계적 분리가능성	
	I.	II.	III.	IV.	23℃에서	M15*)에서
A	PVDF 1			PO 1	가능 PO 1로부터 PVDF 1	가능 PO 1로부터 PVDF 1
B	PVDF 2	I 1		PO 1	가능 PO 1로부터 I 1 및 PVDF 2로부터 I 1	가능 PO 1로부터 I 1 및 PVDF 2로부터 I 1
C	PVDF 1		CA 3	PO 2	가능 CA 3으로부터 PVDF 1	가능 CA 3으로부터 PVDF 1
D	PVDF 1	I 3		PO 2	가능 PO 2로부터 I 3	가능 PO 2로부터 I 3
E	PVDF 1	I 1	CA 3	PO 1	가능 I 1로부터 PVDF 1 및 CA 3 으로부터 I 1	가능 I 1로부터 PVDF 1 및 CA 3 으로부터 I 1
1	PVDF 1	I 2	CA 1	PO 1	불가능	불가능
2	PVDF 2	I 3	CA 2	PO 1	불가능	불가능
3	PVDF 1	I 2	CA 3	PO 1	불가능	불가능
4	PVDF 1	I 2	CA 4	PO 2	불가능	불가능
5	PVDF 2	I 3	CA 5	PO 2	불가능	불가능

*) 표준연료 M15(이소옥탄 42.5용적%, 톨루엔 42.5용적% 및 메탄올 15용적%)에서 5일 동안 23℃에서 저장
[표 3]: 다층 파이프

실험 번호	외부로부터 내부로의 층 구조	저장 후 계면에서의 기계적 분리가능성	
		23℃에서	M15*)에서
F	0.1 mm PVDF 1 0.7 mm PO 1	가능	가능
G	0.7 mm PO 1 0.1 mm CA 1 0.2 mm PVDF 1	가능 PVDF 1로부터 CA 1	가능 PVDF 1로부터 CA 1
H	0.7 mm PO 1 0.1 mm CA 4 0.1 mm I 1 0.1 mm PVDF 1	가능 PVDF 1로부터 I 1	가능 PVDF 1로부터 I 1
6	0.2 mm PVDF 1 0.1 mm I 2 0.1 mm CA 3 0.6 mm PO 1	불가능	불가능
7	0.7 mm PO 1 0.1 mm CA 4 0.1 mm I 3 0.1 mm PVDF 1	불가능	불가능
8	0.6 mm PO 2 0.1 mm CA 4 0.1 mm I 2 0.1 mm PVDF 1 0.1 mm I 2	불가능	불가능

*) 표준연료 M15(이소옥탄 42.5용적%, 톨루엔 42.5용적% 및 메탄올 15용적%)에서 5일 동안 23℃에서 저장

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리비닐리덴 플루오라이드 성형 조성물 층(1),
성형 조성물을 포함하는 층(I)에 바로 인접하여 위치하는, 폴리아미드(a)와 폴리글루타르이미드(b)의 혼합물을 기본으로 하는 층(II),
반응성 그룹으로서 산 무수물 그룹, 카복실산 그룹, 에폭사이드 그룹, 옥사졸린 그룹 또는 트리알콕시실란 그룹을 함유하는 폴리올레핀으로부터 선택된 커플링제로 이루어진 커플링제 층(III) 및
폴리올레핀 성형 조성물을 포함하는 층(III)에 바로 인접한 층(IV)을, 인접 층들이 서로 견고하게 결합되어 있는 상태로 포함하는 열가소성 다층 복합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 층(I)이, 용융 유동 지수가 17g/10분 미만인 폴리비닐리덴 플루오라이드를 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(I)이, 용융 유동 지수가 2 내지 13g/10분인 폴리비닐리덴 플루오라이드를 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(I)이 폴리비닐리덴 플루오라이드 공중합체를 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)가, 폴리아미드(a) 40 내지 90중량%와 폴리글루타르이미드(b) 10 내지 60중량%의 혼합물을 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

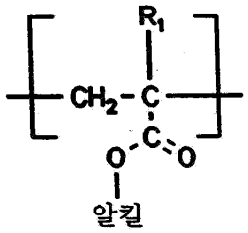
청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)가, 폴리아미드(a) 60 내지 80중량%와 폴리글루타르이미드(b) 20 내지 40중량%의 혼합물을 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

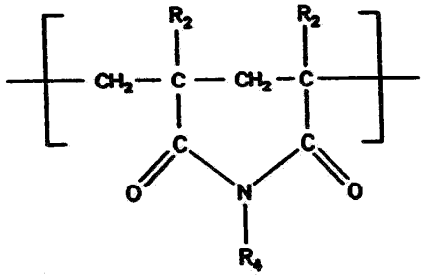
청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)의 성분(b)가 적어도 기본 구성 블록 (i) 98.8중량 이하, (ii) 98.8중량% 이하, (iii) 20중량% 미만 및 (iv) 1.2 내지 20중 량%를 함유함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

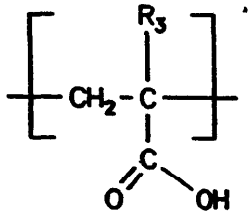
(i)



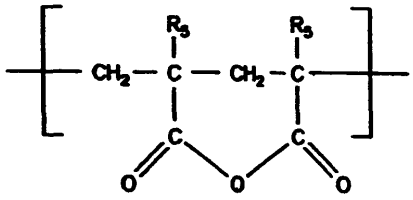
(ii)



(iii)



(iv)

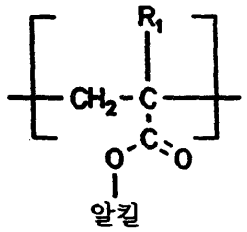


상기 식에서,
알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이고,
R_1 내지 R_5 는 각각 동일하거나 상이하며, C_nH_{2n+1} (여기서, n은 0 내지 6이다)이다.

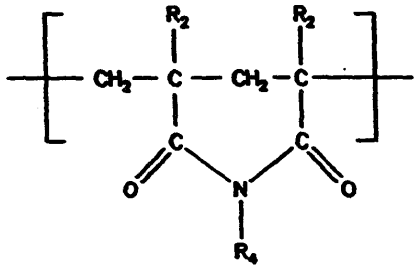
청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)의 성분(b)가 적어도 다음 기본 구성 블록 (i) 10 내지 60중량%, (ii) 30 내지 80중량%, (iii) 2 내지 10중량% 및 (iv) 1.5 내지 12중량%를 함유함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

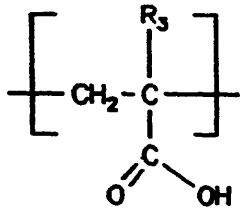
(i)



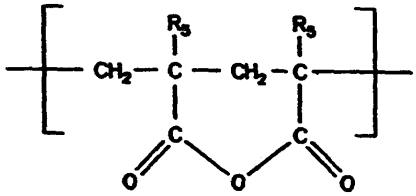
(ii)



(iii)



(iv)

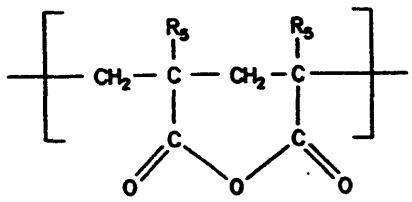


상기 식에서,
알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이고,
R_1 내지 R_5 는 각각 동일하거나 상이하며, C_nH_{2n+1} (여기서, n은 0 내지 6이다) 이다.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)의 성분(b)가 다음 기본 구성 블록 (iv)를 2 내지 10중량% 함유함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

(iv)



상기 식에서,
R_5 는 C_nH_{2n+1} (여기서, n은 0 내지 6이다)이다.

청구항 10.

제7항에 있어서, 알킬 및 R_1 내지 R_5 가 각각 메틸 그룹임을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 층(IV)가 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 기본으로 하는 성형 조성물을 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 12.

제1항에 있어서, 층(III)의 커플링제가 산 무수물 그룹을 0.05 내지 10중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3중량% 함유함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 13.
제12항에 있어서, 층(II)에서 성분(a)로서의 폴리아미드의 아미노 말단 그룹 함량이 10mmol/kg 이상임을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 14.
제1항 또는 제2항에 있어서, 층(II)의 성분(a)로서의 폴리아미드가 폴리아미드 12임을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 15.
제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 층(I), 층(II), 층(III) 및/또는 층(IV)를 포함함을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 16.
제1항 또는 제2항에 있어서, 층(IV), 층(III), 층(II), 층(I), 층(II), 층(III) 및 층(IV)의 순서로 배열되어 있음을 특징으로 하는, 열가소성 다층 복합체.

청구항 17.
제1항에 따르는 열가소성 다층 복합체로부터 제조된 다층 파이프.

청구항 18.
제1항에 따르는 열가소성 다층 복합체로부터 제조된 자동차 섹터내의 충전 포트, 탱크 및 연료 필터용 하우징(housing).