

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 27/34 (2006.01)

C09J 177/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03120053.2

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255275C

[22] 申请日 2003.1.29 [21] 申请号 03120053.2

[30] 优先权

[32] 2002.1.29 [33] FR [31] 02/01039

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 C·拉克鲁瓦

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

基于聚酰胺和共聚酰胺混合粘合剂的多层结构

[57] 摘要

本发明涉及一种以聚酰胺为基础的多层结构，这种结构包括：- 由聚酰胺  $P_1$  或由以聚酰胺和具有  $P_1$  聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_1$  混合物构成的第一层 (1)，- 任选地由 EVOH 构成的层 (2a)，- 由共聚酰胺 6/12 混合物构成的层 (2)，其一种含有以重量计 6 比 12 多，而另一种 12 比 6 多，- 由聚酰胺  $P_3$  构成的层 (3)， $P_1$  和  $P_3$  可以相同或不同，层 (1)、(2)、(2a) 和 (3) 在各自接触区域彼此相继粘合。本发明的结构可以呈管状，其中层 (1) 或 (1a) 是在内部，而层 (3) 是在外部。它们作为输送汽油管是有用的。这些管可以采用共挤塑方法制造。本发明还涉及层 (2) 共聚酰胺混合物作为聚酰胺混合物的相容剂的用途，本发明还涉及这些混合物本身。

1、基于聚酰胺的多层结构，这种结构包括：

- 由聚酰胺  $P_1$  或由聚酰胺  $P_1$  和具有  $P_1$  聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_1$  的混合物构成的第一层(1)，
  - 任选地，由 EVOH 构成的层(2a)，
  - 由共聚酰胺 6/12 混合物构成的层(2)，其中富含 6 的共聚酰胺分别含有 52-90 重量%的 6，48-10%的 12，而富含 12 的共聚酰胺分别含有 52-90 重量%的 12，48-10%的 6，并且富含 6 的共聚酰胺和富含 12 的共聚酰胺的比例，按重量计是 40/60 至 60/40，
  - 由聚酰胺  $P_3$  构成的层(3)，
- $P_1$  和  $P_3$  可以相同或不同，层(1)、(2)、(2a)和(3)在各自接触区域彼此相继粘合。

2、根据权利要求 1 所述的结构，其中第一层(1)用另一层(1a)代替，这另一层(1a)或者由聚酰胺  $P_{1a}$ ，或者由聚酰胺  $P_{1a}$  和具有聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_{1a}$  的混合物构成，并且含有导电的炭黑，得到的表面电阻率小于  $10^6$  欧姆 $\square$ 。

3、根据权利要求 1 所述的结构，这种结构包括置于层(1)侧的补充层(1a)，层(1)和(1a)在各自接触区域中彼此粘合，这另一层(1a) 或者由聚酰胺  $P_{1a}$ ，或者由聚酰胺  $P_{1a}$  和具有聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_{1a}$  的混合物构成，并且含有导电的炭黑，得到的表面电阻率小于  $10^6$  欧姆 $\square$ 。

4、根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的结构，其中聚酰胺  $P_1$  或  $P_{1a}$  选自聚酰胺 6，聚酰胺 6,6 和聚酰胺 12。

5、根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的结构，其中聚烯烃  $PO_1$  或  $PO_{1a}$  选自如下：

- 聚乙烯，
- 聚丙烯，
- 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐是接枝的或共聚合的，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物，甲基丙烯酸缩水甘油酯是接枝的或共聚合的。

6、根据权利要求4所述的结构，其中聚烯烃PO<sub>1</sub>或PO<sub>1a</sub>选自如下：

- 聚乙烯，
- 聚丙烯，
- 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐是接枝的或共聚合的，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物，甲基丙烯酸缩水甘油酯是接枝的或共聚合的。

7、根据权利要求1-3中任一权利要求所述的结构，其中聚酰胺P<sub>3</sub>选自PA-11和PA-12。

8、根据权利要求4所述的结构，其中聚酰胺P<sub>3</sub>选自PA-11和PA-12。

9、根据权利要求5所述的结构，其中聚酰胺P<sub>3</sub>选自PA-11和PA-12。

10、根据权利要求6所述的结构，其中聚酰胺P<sub>3</sub>选自PA-11和PA-12。

11、根据上述权利要求中任一权利要求所述结构构成的管，其中层(1)或(1a)是在内部，而层(3)是在外部。

## 基于聚酰胺和共聚酰胺混合 粘合剂的多层结构

5

### 技术领域

本发明涉及基于聚酰胺和共聚酰胺混合粘合剂的结构。这些结构包括聚酰胺层、共聚酰胺混合物层和另外的聚酰胺层。其中一层聚酰胺是 PA12，另外一层聚酰胺是 PA6 或基于 PA6 时，这种结构是特别有用的。这些结构可以包括其它的层，例如 EVOH 层(乙烯-乙烯醇共聚物)。这些结构对于制造槽、容器、瓶、多层薄膜和管都是有用的。它们可以采用吹塑共挤塑方法制造。这些结构的优点是它们可防许多产品渗透。特别有效的应用涉及输送汽油的管道，尤其将汽车油箱的汽油输送到马达的管道。

为了安全与保护环境的原因，汽车构造要求这些管道同时具有机械特性，如抗裂强度和抗弯强度，具有良好的冷冲击强度(-40°C)以及高温(125°C)冲击强度，还具有非常低的烃及其添加剂渗透性，特别是醇的渗透性，像甲醇和乙醇。这些管还应该具有良好的碳氢燃料和马达润滑油的稳定性。这些管可以采用热塑性塑料的一般技术将不同层进行共挤塑制得。

### 背景技术

在这些管的技术规格特性中，五种技术规格特别难以简单地同时达到：

- 冷冲击稳定性(-40°C)，这种管不破损，
- 碳氢燃料稳定性，
- 高温(125°C)稳定性，
- 非常低的渗汽油性，
- 使用汽油时良好的管尺寸稳定性。

在各种结构的多层管中，在进行冷冲击强度标准试验前，冷冲击强度仍然是不可预见的。

另外，人们由专利申请 EP 0 781 799 已经知道，在汽车中，在注油泵的作用下，汽油在连接马达与油箱的管路中高速流动。在某些情况下，汽油/管内壁的摩擦可能产生静电电荷，这种电荷积累导致放电（火花），因此会引起汽油

燃烧, 结果造成事故(爆炸)。此外, 有必要将管内表面的表面电阻率限制在一般低于  $10^6$  欧姆 $\cdot$ cm 的值。人们知道, 往树脂或聚合物材料加入导电材料和/或半导体材料, 例如炭黑, 钢纤维, 碳纤维, 用金、银或镍金属化的微粒(纤维, 片, 球状), 可降低它们的表面电阻率。

- 5        在这些材料中, 由于经济和使用方便的原因, 更特别地使用炭黑。除了特别的导电性能外, 炭黑可含有填料, 例如像滑石、白垩、高岭土。因此, 本技术领域的技术人员知道, 填料含量增加时, 聚合物/填料混合物的粘度也增加。同样地, 填料含量增加时, 有填料的聚合物弯曲模量也增加。这些已知的可预见现象在《塑料填料与增强手册》(Handbook of Fillers and Reinforcements for  
10    Plastics”, 由 H.S.Katz 和 J.V.Milewski 编辑, —Van Nostrand Reinhold Company-ISBN 0-442-25372-9 中解释过, 具体参见第 2 章, 第 II 节“一般填料”, 和特别是第 16 章, 第 VI 节“炭黑”。

关于炭黑的电性质, AKZO NOBEL 公司的技术公报“Ketjenblack EC-BLACK 94/01”指出, 达到炭黑临界含量, 也称之为渗漏阈值时, 这种配方的电  
15    阻率非常急剧地降低。炭黑含量再增加时, 电阻率快速降低直到达到稳定的水平(平台区)。因此, 对于一定的树脂, 可取的是在平台区操作, 这时剂量误差只对化合物的电阻率有很小的影响。

由专利申请 EP 0 731 308 还知道用于输送汽油的基于聚酰胺和 EVOH 成分的管。这些管可以有 4 层结构, 分别包括 PA12 外层, 接枝聚烯烃的粘合剂  
20    层, EVOH 层和与汽油接触的内层, 该层含有以聚酰胺为基体的聚酰胺与聚烯烃的混合物。

专利 EP 428 833 描述了 3 层管, 分别包括 PA12 外层, 接枝聚烯烃的粘合剂层, 和与汽油接触的 EVOH 内层。

专利 EP 428 834 和 EP 477 606 描述了 5 层管, 分别包括 PA12 外层, 接枝  
25    聚烯烃的粘合剂层, PA6 层, EVOH 层和与汽油接触的 PA6 内层。

专利 US 5 038 833 描述了 3 层管, 分别包括 PA12 外层, EVOH 层和与汽油接触的 PA12 内层。

专利 EP 1 036 968 描述了以聚酰胺为基的多层管, 其特征在于它沿其径向从内到外包括:

- 30        - 由聚酰胺  $P_1$  和具有  $P_1$  聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_1$  混合物构成的第一层,

或由聚酰胺 P<sub>1</sub> 构成的第一层;

- 任选地 EVOH 层,
- 由共聚酰胺构成的层,
- 由聚酰胺 P<sub>3</sub> 构成的层,

5 P<sub>1</sub> 和 P<sub>3</sub> 可以相同或不同, 这些层在各自接触区域彼此相继粘合在一起。

在本说明书中, 描述了共聚酰胺层的共聚酰胺有利地是 coPA6/12, 即己内酰胺和月桂内酰胺的共聚物, 己内酰胺与月桂内酰胺的重量比例可以是 20/80 至 80/20。还描述了这层共聚酰胺还可以是六亚甲基二胺与具有 6-12 个碳原子的二羧酸的盐。术语共聚酰胺是不准确的, 不过公开了例如 PA6.6(六亚甲基己

10 二酰胺)、PA6.9、PA6.10 和 PA6.12(六甲基十二酰胺)。

专利 EP 1 162 061 描述由下述层构成的多层管, 这种管由内到外:

以 PA6 为基的层,

EVOH 层

15 或者由具有 55-80 重量%己内酰胺的共聚酰胺 6/12, 或者由聚酰胺 6.10 或 6.12, 或者由 PA6 和 PA12 混合物构成的层,

PA12 层。

20 这后两种管的性能优良, 但是曾发现在这类结构中, 如果置于 EVOH 层与外层之间的层是共聚酰胺 6/12 混合物, 一种是以 PA6 为主, 另一种是以 PA12 为主, 则具有优良的性能。这种共聚酰胺混合物在专利 EP 1 036 968 描述的结构中也是非常优良的, 甚至没有 EVOH 层也是如此。

发明内容

本发明涉及一种以聚酰胺为基的多层结构, 这种结构包括:

- 由聚酰胺 P<sub>1</sub> 或由聚酰胺 P<sub>1</sub> 和具有聚酰胺 P<sub>1</sub> 基体的聚烯烃 PO<sub>1</sub> 混合物构成的第一层(1),

25 - 任选地由 EVOH 构成的层(2a),

- 由共聚酰胺 6/12 混合物构成的层(2), 其中一种含有以重量计 6 比 12 多, 而另一种 12 比 6 多,

- 由聚酰胺 P<sub>3</sub> 构成的层(3),

P<sub>1</sub> 和 P<sub>3</sub> 可以相同或不同, 层(1)、(2)、(2a)和(3)在各自接触区域彼此相继粘合。

30 具体实施方式

根据本发明结构的一种具体方案, 第一层(1)可用另一层(1a)代替, 这另一层(1a)或者由聚酰胺 P<sub>1a</sub>, 或者由聚酰胺 P<sub>1a</sub> 和具有聚酰胺 P<sub>1a</sub> 基体的聚烯烃 PO<sub>1a</sub> 混合物构成, 并且含有导电的炭黑, 得到表面电阻率小于 10<sup>6</sup> 欧姆/□。

5 根据另一种具体方案, 本发明的结构包括置于层(1)侧的补充层(1a), 层(1)和(1a)在各自接触区域中彼此粘合, 这另一层(1a) 或者由聚酰胺 P<sub>1a</sub>, 或者由聚酰胺 P<sub>1a</sub> 和具有聚酰胺 P<sub>1a</sub> 基体的聚烯烃 PO<sub>1a</sub> 混合物构成, 并且含有导电的炭黑, 得到表面电阻率小于 10<sup>6</sup> 欧姆/□。

有利地, 在上面的结构中, 聚酰胺 P<sub>1</sub> 或 P<sub>1a</sub> 选自聚酰胺 6, 聚酰胺 6.6, 聚酰胺 12, 优选地聚酰胺 6。

10 有利地, 在上面的结构中, 聚烯烃 PO<sub>1</sub> 或 PO<sub>1a</sub> 选自如下:

- 聚乙烯,
- 聚丙烯,
- 乙烯和 α-烯烃共聚物,
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物,
- 15 - 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物, 马来酸酐是接枝的或共聚合的,
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物, 甲基丙烯酸缩水甘油酯是接枝的或共聚合的。

有利地, 在上面的结构中, 聚酰胺 P<sub>3</sub> 选自 PA-11 和 PA-12, 优选地 PA12。

20 本发明的结构可以呈管状, 其中层(1)或(1a)在内部, 层(3)在外部。它们作为输送汽油管是有用的。这些管可以采用共挤塑方法制造。

本发明还涉及层(2)共聚酰胺混合物作为聚酰胺混合物的相容剂的应用, 特别地作为含有 PA12 和至少一种选自 PA6 和 PA6.6 的聚酰胺的这些混合物的相容剂的应用。本发明还涉及这些混合物本身。

25 具体地说, 本发明涉及聚酰胺混合物, 该混合物含有一种相容剂, 该相容剂是一种共聚酰胺 6/12 混合物, 其中一种含有以重量计 6 比 12 多, 另一种 12 比 6 多。

有利地, 上述混合物中的聚酰胺是 PA12 和至少一种选自 PA6 和 PA6.6 的聚酰胺。

30 有利地, 在上述聚酰胺混合物中, 富含 6 的共聚酰胺分别含有 52-90 重量

％的6，48-10％的12。

有利地，在上述聚酰胺混合物中，富含12的共聚酰胺分别含有52-90重量％的12，48-10％的6。

有利地，在上述聚酰胺混合物中，其中富含6的共聚酰胺和富含12的共聚酰胺的比例，按重量计是40/60至60/40。

关于层1或1a的聚酰胺基体 $P_1$ 或 $P_{1a}$ ，可以使用任何聚酰胺。

关于聚酰胺应当理解是下述缩合产物：

- 一种或多种内酰胺(例如己内酰胺、庚酰胺和月桂内酰胺)的一种或多种氨基酸(例如氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸)；
- 10 - 二胺(例如六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、间亚二甲苯基二胺、双-对-氨基环己基甲烷和三甲基六亚甲基二胺)与二酸(例如间苯二甲酸、对苯二甲酸、

己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸和十二烷二甲酸)的一种或多种盐或混合物；  
或这些单体中多种单体混合物，这样得到共聚酰胺。

脂族二胺是在端氨基之间含有至少 6 个碳原子，优选地 6-10 个碳原子的  $\alpha, \omega$ -二胺。碳链可以是直链(多亚甲基二胺)或支链或环脂族链的。优选的二胺  
5 是六亚甲基二胺(HMDA)，十二亚甲基二胺，十亚甲基二胺。

二羧酸可以是脂族，环脂族或芳族的。脂族二羧酸是  $\alpha, \omega$ -二羧酸，在其直链或支链碳链中有至少 4 个碳原子(不包括羧基碳原子)，优选地至少 6 个碳原子。这些二酸是壬二酸、癸二酸和 1,12-十二烷酸。作为说明这样的 PA，可以列举：

- 10 聚六亚甲基癸二酰胺(PA-6,10)，  
聚六亚甲基十二烷二酰胺(PA-6,12)，  
聚(十一烷酰胺)(PA-11)，  
聚(月桂内酰胺)(2-氮杂环十三烷酮)(PA-12)，  
聚十二亚甲基十二烷二酰胺(PA-12,12)，  
15 聚己酰胺(PA-6)，  
聚六亚甲基己二酰胺(PA-6,6)。

PA 的数均分子量  $\bar{M}_n$  一般高于或等于 5000。固有粘度(0.5 克试样在 100 克间甲酚中于 20°C 测量的)一般是高于 0.7。

可以使用聚酰胺混合物。有利地使用 PA-6 和 PA-6.6 和 PA12。

- 20 关于层(1)或(1a)聚烯烃 聚烯烃应当理解是含有烯烃结构单元的聚合物，例如像乙烯、丙烯、1-丁烯结构单元以及它们的高级同系物。

作为实例，可以列举：

- 聚乙烯、聚丙烯、乙烯与  $\alpha$  烯烃的共聚物。这些产品可以用例如马来酸酐之类的饱和羧酸酐，或例如甲基丙烯酸缩水甘油酯之类的饱和环氧化物  
25 接枝。

- 乙烯与至少一种选自如下产品的共聚物：(i) 饱和羧酸，它们的盐，它们的酯，(ii) 饱和羧酸乙酯，(iii) 饱和二羧酸，它们的盐，它们的酯，它们的半酯，它们的酐，(iv) 饱和环氧化物。

这些乙烯共聚物可以用饱和二羧酸酐或饱和环氧化物接枝。

- 30 - 任选马来酸化的苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物。

可以使用这些聚烯烃中两种或多种的混合物。

有利地使用：

- 聚乙烯，
- 丙烯
- 5 - 乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐是接枝的或共聚合的，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物，甲基丙烯酸缩水甘油酯是接枝的或共聚合的。

10

为了有利于生成聚酰胺基体，并且如果聚烯烃有点或没有可能有利于这种相容的官能，建议添加相容剂。

这种相容剂是一种使聚酰胺与聚烯烃相容的本身已知的产品。

例如可以列举：

- 15 - 聚乙烯，聚丙烯，乙烯丙烯共聚物，乙烯-丁烯共聚物，所有这些产品可用马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝。
- 乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐是接枝的或共聚合的，
- 乙烯/醋酸乙烯酯/马来酸酐共聚物，马来酸酐是接枝的或共聚合的，
- 20 - 其中用甲基丙烯酸缩水甘油酯代替马来酸酐的前两种共聚物，
- 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，任选它们的盐，
- 聚乙烯，聚丙烯或乙烯丙烯共聚物，这些聚合物使用具有与胺反应位点的产品接枝；这些接枝共聚物再与具有只有一个胺端的聚酰胺或聚酰胺低聚物缩合。

25 这些产品在专利 FR 2 291 225 和 EP 342 066 中描述过，其内容加入本申请中。

构成内层基体的聚酰胺的量可以是每 5-50 份聚烯烃为 50-95 份。

相容剂的量是足以使聚烯烃以成核形式分散在聚酰胺基体中的量。这种量可以是直到 20 重量%聚烯烃。根据一般熔融态混合技术(双螺杆，Buss，单螺

30 杆)，将聚酰胺、聚烯烃和任选地相容剂混合制造出这些内层聚合物。

层 1 或 1a 的这些聚酰胺和聚烯烃混合物可以进行增塑, 任选地可以含有填料, 例如能够使这层变成抗静电层或导电层的炭黑。

根据本发明的有利方式, 层 1 或 1a 的聚酰胺量是每 100 份聚酰胺/聚烯烃混合物为 50-75 份。

- 5 现在描述聚酰胺和聚烯烃混合物的优选形式。这些混合物可以用在任选地有导电炭黑的内层中, 和/或无导电炭黑时用于改善含有导电炭黑的内层的粘附性。

根据本发明的第一种优选方式, 聚烯烃含有(i) 高密度聚烯烃(HDPE)和(ii) 聚乙烯(C1)和聚合物(C2)混合物, 聚合物(C2)选自弹性体, 非常低密度的聚乙烯和乙烯共聚物, (C1)和(C2)混合物用不饱和羧酸进行共接枝。

根据本发明的第二种优选方式, 聚烯烃含有(i) 聚丙烯和(ii) 聚烯烃, 它是由聚酰胺(C4)与含有丙烯的共聚物(C3)和接枝或共聚合的不饱和单体 X 反应得到的。

根据本发明的第三种优选方式, 聚烯烃含有(i) LLDPE、VLDPE 或茂金属类的聚乙烯和(ii) 乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐共聚物。

关于第一种方式这些比例有利地是如下(以重量计)的比例:

60-70%聚酰胺,

5-15%共接枝的(C1)和(C2)混合物,

高密度的聚乙烯其余量。

20 关于高密度聚乙烯, 其密度有利地是 0.940-0.965, MFI 是 0.1-5 克/10 分(190 °C, 2.16 千克重)。

聚乙烯(C1)可以选自前面列举的聚乙烯。有利地, (C1)是高密度聚乙烯(HDPE), 其密度是 0.940-0.965。(C1)的 MFI 是 0.1-3 克/10 分(190 °C, 2.16 千克重)。

25 共聚物(C2)例如可以是乙烯/丙烯弹性体(EPR)或乙烯/丙烯/二烯弹性体(EPDM)。(C2)还可以是非常低密度的聚乙烯(VLDPE), 它或者是乙烯均聚物, 或者是乙烯和  $\alpha$ -烯烃共聚物。(C2)还可以是乙烯与至少一种产品的共聚物, 这种产品选自(i) 不饱和羧酸, 它们的盐, 它们的酯, (ii) 饱和羧酸乙烯酯, (iii) 不饱和二羧酸, 它们的盐, 它们的酯, 它们的半酯, 它们的酸酐。有利地(C2)是  
30 EPR。

有利地, 每 40-5 份(C2)使用 60-95 份(C1)。

(C1)和(C2)混合物用不饱和羧酸接枝, 即(C1)和(C2)被共接枝。使用这种酸的官能衍生物也不超出本发明的范围。不饱和羧酸实例是有 2-20 个碳原子的不饱和羧酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。这些酸的官能衍生物包括例如不饱和羧酸的酸酐、酯衍生物、酰胺衍生物、酰亚胺衍生物和金属盐(例如碱金属盐)。

具有 4-10 个碳原子的不饱和二羧酸及其官能衍生物, 特别地它们的酸酐是特别优选的接枝单体。这些接枝单体包括例如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、环己-4-烯-1,2-二甲酸、4-甲基-环己-4-烯-1,2-二甲酸、双环(2,2,1)-庚-5-烯 2,3-二甲酸、x-甲基双环(2,2,1)-庚-5-烯 2,3-二甲酸, 以及马来酸、富马酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、烯丙基琥珀酸酐、环己-4-烯-1,2-二甲酸酐、4-亚甲基-环己-4-烯-1,2-二甲酸酐、双环(2,2,1)-庚-5-烯 2,3-二甲酸酐、x-甲基双环(2,2,1)-庚-5-烯 2,3-二甲酸酐。有利地使用马来酸酐。

在(C1)和(C2)混合物上接枝一种接枝单体可以使用各种已知的方法。例如在有或没有溶剂存在下, 其中有或没有自由基生成剂, 将(C1)和(C2)聚合物加热到高的温度, 约 150-300°C, 可以进行这种接枝。

在用以上述方式得到的采用接枝改性的(C1)和(C2)混合物中, 可以适当选择接枝单体的量, 但这种量优选地是以接枝(C1)和(C2)重量计 0.01-10%, 更好地 600ppm 至 2%。采用 IRTF 光谱法, 通过测定琥珀酸官能团可确定接枝单体的量。共接枝(C1)和(C2)的 MFI 是 5-30 克/10 分(190°C—2.16 千克), 优选地 13-20。

有利地, 共接枝(C1)和(C2)混合物是  $MFI_{10}/MFI_2$  比高于 18.5 的混合物,  $MFI_{10}$  表示在负荷 10 千克下于 190°C 的流动指数,  $MFI_2$  表示在负荷 2.16 千克下的流动指数。有利地, 共接枝的聚合物(C1)和(C2)混合物的  $MFI_{20}$  低于 24。  $MFI_{20}$  表示在负荷 21.6 千克下于 190°C 的流动指数。

关于本发明的第二种方式, 这些比例有利地是如下比例(以重量计):

60-70%聚酰胺,

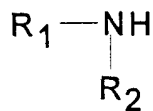
20-30%聚丙烯

3-10%由聚酰胺(C4)与含有丙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物(C3)反应得到的聚烯烃。

聚丙烯的 MFI 有利地是低于 0.5 克/10 分(230°C, 2.16 千克重), 优选地是 0.1-0.5。这样的产品在 EP 647 681 中描述过。

现在描述本发明这第二种方式的接枝产品。从制备(C3)开始, (C3)或者是丙烯和不饱和单体 X 的共聚物, 或者是接枝不饱和单体 X 的聚丙烯。X 是可以与丙烯共聚合的或接枝在聚丙烯上的任何不饱和单体, 并且这些单体具有能与聚酰胺反应的官能团。这种官能团例如可以是羧酸, 二羧酸酐或环氧化物。作为单体 X 实例, 可以列举(甲基)丙烯酸, 马来酸酐和不饱和环氧化物, 例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。有利地使用马来酸酐。关于接枝聚丙烯, 在均聚丙烯或共聚聚丙烯上接枝 X, 例如丙烯为主(以摩尔计)的乙烯丙烯共聚物。有利地, (C3)是接枝 X 的。接枝是一种本身已知的操作。

(C4)是聚酰胺或聚酰胺低聚物。这样的聚酰胺低聚物在 EP 342 066 和 FR 2 291 225 中描述过。这些聚酰胺(或低聚物的)(C4)是前面已经列举的单体缩合产物。可以使用聚酰胺混合物。有利地使用 PA-6、PA-11、PA 12、具有结构单元 6 和结构单元 12 的共聚酰胺(PA-6/12)和基于己内酰胺, 六亚甲基二胺和己二酸的共聚酰胺(PA-6/6.6)。聚酰胺或低聚物(C4)可以是以酸, 胺或单胺为端的。为了聚酰胺有单胺端, 使用下式的链限制剂就足够了:



式中:

- $R_1$  是氢或含有直到 20 个碳原子的直链或支链烷基,
- $R_2$  是具有直到 20 个碳原子的直链或支链烷基或烯基、饱和或不饱和的环脂族基、芳族基或前面这些基团的组合。这种限制剂例如可以是月桂胺或油胺。

有利地, (C4)是 PA-6、PA-11 或 PA-12。C3+C4 中 C4 的重量比例有利地是 0.1-60%。C3 与 C4 的反应优选地以熔融态进行。例如, 可以在挤塑机中在温度一般为 230-250°C 下混合 C3 与 C4。在挤塑机中熔化物料的平均停留时间可以是 10 秒至 3 分钟, 优选地 1-2 分钟。

关于第三种方式这些比例有利地是如下比例(以重量计):

60-70%聚酰胺,

5-15%乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐的共聚物。

补足物是 LLDPE、VLDPE 或茂金属类聚乙烯；有利地，这种聚乙烯的密度是 0.870-0.925，MFI 是 0.1-5(190°C-2.16 千克)。

有利地，乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐共聚物含有 0.2-10 重量%马来酸酐，直到 40%，优选地 5-40 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯。它们的 MFI 是 2-100(190°C-2.16 千克)。术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”有利地表示甲基丙烯酸和丙烯酸 C1-C8 烷基酯，可以选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。熔化温度是 80-120°C。这些共聚物可从市场上购买。它们是在 200-2500 巴压力下通过自由基聚合反应得到的。

10 作为实例，还可以使用下述混合物(以重量%计):

1)

- 55-70%PA-6,

- 5-15%以用马来酸酐接枝，然后与己内酰胺的单胺化低聚物缩合的聚丙烯为主的乙烯丙烯共聚物，

15 - 用丙烯补充到 100%。

2)

- 55-70%PA-6,

- 5-15%至少一种乙烯与(i) (甲基)丙烯酸烷基酯或不饱和羧酸乙烯酯和(ii) 不饱和羧酸酐或接枝或共聚合的不饱和环氧化物的共聚物，

20 - 用聚乙烯补足。

3)

- 55-70%PA-6,

- 5-15%聚乙烯或乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其用马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝，

25 - 用高密度聚乙烯补足。

关于由 EVOH 共聚物生成的层(2a)，这层可以由 EVOH 或以 EVOH 为主要成分的混合物构成。EVOH 也称之为皂化乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。根据本发明待使用的皂化乙烯-醋酸乙烯酯共聚物是乙烯含量 20-70 摩尔%，优选地 25-70 摩尔%的共聚物，其醋酸乙烯酯组分的皂化度不低于 95 摩尔%。乙烯含量小  
30 于 20 摩尔%时，在强湿度条件下防渗性能不会如所希望的那样高，而乙烯含

量超过 70 摩尔%导致防渗性能降低。皂化度或水解度低于 95 摩尔%时,牺牲了防渗性能。

关于防渗性能,应当理解是不透气性,不透液性,特别是不透氧气性,汽车汽油不渗透性。

- 5 在这些皂化共聚物中,热流动指数为 0.5-100 克/10 分的这些共聚物是特别有用的。有利地,MFI 选自 5-30(以克/10 分表示,在 230°C,2.16 千克下)，“MFI”为“熔体流动指数”的缩写,表示熔融态的流动性指数。

应理解,这种皂化共聚物可以含有低比例的其它共聚用单体组分,其中包括  $\alpha$ -烯烃,如丙烯、异丁烯、 $\alpha$ -辛烯、 $\alpha$ -十二烯、 $\alpha$ -十八烯等;不饱和羧酸或它们的盐,所述酸的部分烷基酯,完全烷基酯,腈,酰胺和酐,以及不饱和和磺酸及其盐。

关于以 EVOH 为主要成分的混合物,它们是 EVOH 构成基体的混合物,即它占混合物至少 40 重量%,优选地至少 50%。这种混合物的其它组分选自聚烯烃、聚酰胺和任选官能聚合物。

- 15 作为这些基于 EVOH 的混合物的第一个实例可以列举这些组合物,它们含有(以重量计):

- 55-99.5 份 EVOH 共聚物

- 0.5-45 份聚丙烯和相容剂,它们的比例是聚丙烯的量与相容剂的量的比是 1-5。

- 20 有利地,EVOH 的 MFI 与聚丙烯的 MFI 的比可大于 5,优选地是 5-25。有利地,聚丙烯的 MFI 是 0.5-3(以克/10 分表示,在 230°C 与 2.16 千克下)。根据一种有利的方式,相容剂是带聚酰胺接枝的聚乙烯,它是由(i) 乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物,与(ii)聚酰胺反应得到的。乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物是 X 被共聚合的,它可以选自乙烯-马来酸酐
- 25 共聚物和乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐共聚物,这些共聚物含有 0.2-10 重量%马来酸酐和 0-40 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯。根据另一种有利方式,这种相容剂是带聚酰胺接枝的聚丙烯,它是由(i) 含有接枝或共聚合的不饱和单体 X 的丙烯均聚物或共聚物,与(ii)聚酰胺反应得到的。有利地,X 被接枝。单体 X 有利地是不饱和羧酸酐,例如像马来酸酐。

- 30 作为这些基于 EVOH 的混合物的第二个实例可以列举这些组合物,它们

含有:

- 50-98 重量%EVOH 共聚物

- 1-50 重量%聚乙烯

5 - 1-15 重量%相容剂, 它由 LLDPE 或茂金属聚乙烯和选自如下聚合物的混合物组成: 弹性体、非常低密度的聚乙烯和茂金属聚乙烯, 这种混合物用不饱和和羧酸或这种酸的官能衍生物共接枝。

有利地, 这种相容剂是  $MFI_{10}/MFI_2$  比为 5-20 的相容剂, 其中  $MFI_2$  是在 2.16 千克重负荷下于 190°C 熔体流动指数, 是根据 ASTM D1238 测定的,  $MFI_{10}$  是在 10 千克重负荷下于 190°C 熔体流动指数, 是根据 ASTM D1238 测定的,

10 作为这些基于 EVOH 的混合物的第二个实例可以列举这些组合物, 它们含有:

- 50-98 重量%EVOH 共聚物

- 1-50 重量%乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物

15 - 1-15 重量%相容剂, 它是由(i)乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物与(ii)共聚酰胺反应得到的。

有利地, 乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物是 X 被共聚合的共聚物, 即乙烯和马来酸酐共聚物或乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和马来酸酐共聚物。有利地, 这些共聚物含有 0.2-10 重量%马来酸酐和 0-40 重量%(甲基)丙烯酸烷基酯。

20 关于聚酰胺 P3 层(3), 本发明意义的聚酰胺应当理解是含有脂族和/或环脂族和/或芳族结构单元的聚酰胺或 PA。

有利地, 使用聚酰胺 11 或聚酰胺 12。有利地, 外层聚酰胺可用一般增塑剂增塑, 例如正-丁基苯磺酰胺(BBSA)和含有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。这些嵌段聚合物由具有羧酸端的聚酰胺嵌段与聚醚二醇或聚醚二胺或这些聚醚  
25 混合物缩合得到。这个外层还可以含有抗氧化添加剂和通常的填料, 例如炭黑。一般地, 在外层中可以添加的聚酰胺嵌段和聚醚嵌段类的增塑剂是在专利申请 FR 94 14521 中描述的增塑剂。

关于由共聚酰胺 6/12 混合物构成的层(2), 一种含有以重量计 6 比 12 多, 另一种 12 比 6 多, 共聚酰胺 6/12 由己内酰胺与月桂内酰胺缩合得到。很清楚  
30 的是“6”表示由己内酰胺衍生的结构单元, “12”表示由月桂酰胺衍生的结

构单元。如果用氨基己酸全部或部分代替己内酰胺不超出本发明的范围，用氨基十二烷酸代替的月桂酰胺同样如此。这些共聚酰胺可以含有其它的结构单元，只要满足6和12比例的比。

有利地，富含6的共聚酰胺含有52-90重量%的6，相应地48-10%的12。

5 优选地，富含6的共聚酰胺含有55-90重量%的6，相应地45-10%的12。

更优选地，富含6的共聚酰胺含有55-70重量%的6，相应地45-30%的12。

有利地，富含12的共聚酰胺含有52-90重量%的12，相应地48-10%的6。

优选地，富含12的共聚酰胺含有55-90重量%的12，相应地45-10%的6。

更优选地，富含12的共聚酰胺含有55-70重量%的12，相应地45-30%的

10 6。

关于富含6的共聚酰胺和富含12的共聚酰胺的比例，按重量计，它们可以是40/60至60/40，优选地50/50。

这些共聚酰胺混合物还可以含有，每100份富含6和富含12的共聚酰胺为直到30重量份其它接枝(共)聚酰胺或聚烯烃。

15 这些共聚酰胺的熔化温度(标准DIN 53736B)是60-200°C，其溶液的相对粘度可以是1.3-2.3(标准DIN 53727，溶剂间-甲苯，浓度0.5克/100毫升，温度25°C，Ubbelohde粘度计)。它们熔融态流变学优选地接近临近层材料的流变学。这些产品可采用一般聚酰胺技术进行生产。这些方法在专利US 4 424 864、US 4 483 975、US 4 774 139、US 5 459 230、US 5 489 667、US 5 750 232和US 5 254  
20 641中描述过。

本发明还涉及由这些结构构成的管，层(1)或(1a)置于管内。本发明的管可以采用共挤塑法生产。

将汽车油箱的汽油输送到马达的这些管的外径一般是6-12毫米，其厚度一般是0.8-2毫米。层1厚度一般是至少50微米，优选地100-500微米。

25 加导电炭黑的层1a的厚度一般是25-300微米，优选地50-150微米。

共聚酰胺混合物层2的厚度一般是至少10微米，优选地20-100微米。

EVOH层2a的厚度是10-200微米。

层3的厚度一般是至少300微米，优选地400-800微米。

这些多层管可以是不变直径的圆筒或环节形。

30 通常地，这些管可以有保护涂层，特别地有橡胶保护外壳，保护马达热点。