



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105451991 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201480042980.X

(22)申请日 2014.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105451991 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据

2013-178534 2013.08.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/067051 2014.06.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/029571 JA 2015.03.05

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 佐藤和哉 加藤智则 三田寺淳

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

B32B 27/32(2006.01)

B32B 1/08(2006.01)

C08F 8/46(2006.01)

C08G 69/26(2006.01)

F16L 9/12(2006.01)

F16L 11/12(2006.01)

(56)对比文件

WO 94/04760 A1,1994.03.03,

JP 昭62-81437 A,1987.04.14,

CN 1721178 A,2006.01.18,

CN 1721178 A,2006.01.18,

US 2001/0008663 A1,2001.07.19,

审查员 刘晓琼

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

多层结构体

(57)摘要

一种多层结构体,其为具有聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B)的多层结构体,构成上述层(B)的聚酰胺树脂组合物含有聚酰胺树脂(b-1)和改性聚烯烃(b-2),所述聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元,所述聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α , ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元,改性聚烯烃(b-2)的含量相对于聚酰胺树脂(b-1)100质量份为5~30质量份。

1. 一种多层结构体,其为具有聚烯烃层A及聚酰胺树脂组合物层B的多层结构体,其中,所述多层结构体为聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B或聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A的2种2层结构;或者为聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A、聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B的2种3层结构;或者为聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A'的3种3层结构,其中所述聚烯烃层A和所述聚烯烃层A'中添加剂的种类、含量不同;或者为聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B或聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A/聚酰胺树脂组合物层B/聚烯烃层A的2种4层结构;其中,

构成所述层B的聚酰胺树脂组合物含有聚酰胺树脂(b-1)和改性聚烯烃(b-2),所述聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元,所述聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元,

改性聚烯烃(b-2)的含量相对于100质量份聚酰胺树脂(b-1)为5~30质量份,并且其中,

多层结构体为筒状成形体,相对于筒状成形体的厚度的、聚酰胺树脂组合物层B的厚度的比例为0.01~0.1。

2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其中,改性聚烯烃(b-2)为利用含羧基单体进行了改性的聚烯烃、或利用聚酰胺进行了接枝改性的聚烯烃。

3. 根据权利要求2所述的多层结构体,其中,利用含羧基单体进行了改性的聚烯烃为马来酸酐改性聚乙烯。

4. 根据权利要求2所述的多层结构体,其中,形成接枝的聚酰胺为选自由尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙612及它们的共聚物组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,改性聚烯烃(b-2)的改性率为0.2~5质量%。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,改性聚烯烃(b-2)的密度为0.85g/cm³以上。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,改性聚烯烃(b-2)的重均分子量为10000~150000。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,具有聚烯烃层A及聚酰胺树脂组合物层B各1层或2层以上。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,聚酰胺树脂(b-1)为如下的聚酰胺:二胺构成单元包含来源于间苯二甲胺的构成单元、且二羧酸构成单元包含来源于癸二酸的构成单元。

10. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其中,从内侧起至少具有聚烯烃层A及聚酰胺树脂组合物层B的顺序的层结构。

11. 根据权利要求1~4中任一项所述的多层结构体,其为自来水管。

多层结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及柔软性及燃料阻隔性优异的多层结构体。

背景技术

[0002] 一直以来,聚烯烃制的软管、导管及管道等筒状成形体因其耐化学药品性高而被用于广泛的用途,例如作为用于向各家房屋供给自来水的自来水管道使用。

[0003] 向各家房屋供给自来水时,在从自来水主管道直至各家房屋为止的地下埋设自来水管道。出于聚烯烃制尤其是聚乙烯制的筒状成形体的质量轻且柔软性优异、适合于卷绕在卷芯上运送至要埋设自来水管道的现场等理由,自来水管道通常使用聚乙烯管并得到广泛普及。

[0004] 另一方面,煤油管道等燃料管道也埋设在地下,该燃料管道多主要为铜制,有时会因燃料管道老化而少量发生燃料泄漏到土中的情况。因此,在埋设于地下的自来水管道附近埋设燃料管道时,会产生从燃料管道泄漏的燃料浸透到聚乙烯管中的水中从而导致自来水带有燃料气味的问题。

[0005] 为了解决上述问题,例如专利文献1中提出了如下的方法:以层叠有树脂层和金属层的金属层叠薄膜作为自来水管道用保护罩,并将上述自来水管道用保护罩被覆埋设于地下的自来水管道。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许第4230060号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,上述方法需要实施在已经成形了的管道上进一步覆盖保护罩的加工,因此,自来水管道的生产率差,操作也变繁杂,难以说是实用的方法。为此,开始追求不需要保护罩等而要求自来水管道自身的燃料阻隔性。

[0011] 因此,本发明的课题在于,提供一种具有聚烯烃制的优异的柔软性、并且能够适用于自来水管道的柔软性及燃料阻隔性优异的多层结构体。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等发现通过形成具有聚烯烃层和特定的聚酰胺树脂组合物层的多层结构,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及以下的多层结构体。

[0015] <1>一种多层结构体,其为具有聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B)的多层结构体,其中,

[0016] 构成上述层(B)的聚酰胺树脂组合物含有聚酰胺树脂(b-1)和改性聚烯烃(b-2),所述聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元,所述聚酰胺树脂

(b-1)的二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α , ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元,

[0017] 改性聚烯烃(b-2)的含量相对于100质量份聚酰胺树脂(b-1)为5~30质量份。

[0018] <2>根据上述的多层结构体,其中,多层结构体为筒状成形体。

[0019] <3>根据上述的多层结构体,其为自来水管。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明能够提供具有聚烯烃制筒状成形体的优异的柔软性、并且柔软性及燃料阻隔性优异的多层结构体,进而还能够提供具有多层结构体的上述特性的自来水管。

具体实施方式

[0022] 本发明的多层结构体至少具有聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B)作为构成层,以下对具体实施方式的例子进行说明。

[0023] 需要说明的是,本说明书中,“作为主要成分”是指在不妨碍本发明的多层结构体的效果的范围内容许包含其它成分,具体而言,主要成分为占构成各层的全部成分的约80质量%以上、优选90质量%以上且100质量%以下的范围的成分。其中,“作为主要成分”并不限定于上述含量。

[0024] [聚烯烃层(A)]

[0025] 聚烯烃层(A)是包含聚烯烃树脂作为主要成分的层。作为聚烯烃树脂,例如可以使用聚乙烯、聚丙烯等,可以为均聚物也可以为共聚物。聚烯烃树脂中,从具有柔软性、耐候性、耐氯性的方面考虑,优选聚乙烯。

[0026] 聚乙烯可以使用低密度聚乙烯(LDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(VLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)等,从柔软性的观点考虑,优选低密度聚乙烯。

[0027] 此外,作为共聚物,可以使用乙烯或丙烯与能和它们共聚的单体的共聚物,作为能和乙烯或丙烯共聚的单体,例如可以列举出 α -烯烃、苯乙烯类、二烯类、环状化合物、含氧原子化合物等。

[0028] 作为上述 α -烯烃,可以列举出1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等。作为上述苯乙烯类,可以列举出苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-二甲基氨基苯乙烯等。作为上述二烯类,可以列举出1,3-丁二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯等。作为上述环状化合物,可以列举出降冰片烯、环戊烯等。作为含氧原子化合物,可以列举出己烯醇、己烯酸、辛烯酸甲酯等。这些能共聚的单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。此外,还可以为乙烯和丙烯的共聚物。

[0029] 共聚物可以为交替共聚、无规共聚、嵌段共聚的任意种。

[0030] 此外,聚烯烃树脂中也可以包含少量的用丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等含羧基单体进行改性而得到的改性聚烯烃树脂。改性通常通过共聚或接枝改性来进行。

[0031] [聚酰胺树脂组合物层(B)]

[0032] 聚酰胺树脂组合物层(B)为包含特定的聚酰胺树脂组合物作为主要成分的层。构成层(B)的聚酰胺树脂组合物含有聚酰胺树脂(b-1)和改性聚烯烃(b-2),所述聚酰胺树脂

(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元,所述聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元。

[0033] 本发明的多层结构体通过包含上述聚酰胺树脂组合物层(B),能够表现出优异的燃料阻隔性而不损害聚烯烃层(A)的柔软性。

[0034] <聚酰胺树脂(b-1)>

[0035] 本发明中使用的聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元、二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元。通过使二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元,弹性模量高、刚性优异。

[0036] (二胺构成单元)

[0037] 构成聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元包含来源于苯二甲胺的构成单元。聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元中,来源于苯二甲胺的构成单元的含量优选为70~100摩尔%、更优选为80~100摩尔%、进一步优选为90~100摩尔%。

[0038] 作为苯二甲胺,从与聚烯烃的成形加工性的观点考虑,优选间苯二甲胺、对苯二甲胺或它们的混合物,更优选间苯二甲胺、或者间苯二甲胺与对苯二甲胺的混合物。

[0039] 苯二甲胺来源于间苯二甲胺时,得到的聚酰胺的柔软性、结晶性、熔融成形性、成形加工性、强韧性优异。

[0040] 苯二甲胺来源于间苯二甲胺与对苯二甲胺的混合物时,得到的聚酰胺的柔软性、结晶性、熔融成形性、成形加工性、强韧性优异,进而表现出高耐热性、高弹性模量。此外,由于得到的聚酰胺的熔点与聚烯烃的熔点接近,因此能够使聚酰胺的加工温度与聚烯烃的加工温度接近。由此,能够有效地制造具有聚烯烃层(A)和聚酰胺树脂组合物层(B)的多层结构体。

[0041] 作为苯二甲胺,使用间苯二甲胺与对苯二甲胺的混合物时,相对于间苯二甲胺及对苯二甲胺的总量,对苯二甲胺的比率优选为90摩尔%以下、更优选为80摩尔%以下、进一步优选为70摩尔%以下、更进一步优选为5~70摩尔%。对苯二甲胺的比率在上述范围时,得到的聚酰胺的熔点不与该聚酰胺的分解温度接近,故而优选。

[0042] 构成聚酰胺树脂(b-1)的二胺构成单元如上所述包含来源于苯二甲胺的构成单元,但在不损害本发明的效果的范围内还可以包含来源于其它二胺化合物的构成单元。

[0043] 作为苯二甲胺以外的能构成二胺构成单元的二胺化合物,可以例示:四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺;1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基甲基)十氢化萘、双(氨基甲基)三环癸烷等脂环族二胺;双(4-氨基苯基)醚、对苯二胺、双(氨基甲基)萘等具有芳香环的二胺类等,但并不限于此。

[0044] (二羧酸构成单元)

[0045] 构成聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元包含来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元。聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元中,来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元的含量优选为70~100摩尔%、更优选为80~100摩尔%、进一步优选为90~100摩尔%。

[0046] 作为碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸,可以例示琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,11-十一烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸等。其中,从结晶性、高弹性的观点考虑,优选选自己二酸及癸二酸的至少一种,进而,从弹性模量、耐水解性及成形性的观点考虑,更优选癸二酸。这些二羧酸可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0047] 构成聚酰胺树脂(b-1)的二羧酸构成单元如上所述包含来源于碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸的构成单元,但在不损害本发明的效果的范围内还可以包含来源于其它二羧酸的构成单元。

[0048] 作为碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸以外的能构成二羧酸构成单元的二羧酸,可以例示草酸、丙二酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸类等,但并不限于此。

[0049] 作为聚酰胺树脂(b-1),从弹性模量、刚性、耐水解性、与聚烯烃的成形加工性等观点考虑,优选为二胺构成单元包含来源于间苯二甲胺的构成单元、二羧酸构成单元包含来源于癸二酸的构成单元的聚酰胺。

[0050] (聚酰胺树脂(b-1)的物性)

[0051] 聚酰胺树脂(b-1)的相对粘度从成形性及与改性聚烯烃(b-2)的熔融混合性的观点考虑,优选在1.1~3.0的范围、更优选在1.1~2.9的范围、进一步优选在1.1~2.8的范围。相对粘度为使试样0.2g溶解于96质量%硫酸20mL中用坎农-芬斯克型粘度计在25℃下测定得到的下落时间(t)与同样地测定得到的96质量%硫酸其自身的下落时间(t_0)之比,用下式表示。

[0052] 相对粘度 = t/t_0

[0053] 聚酰胺树脂(b-1)的熔点从耐热性及熔融成形性的观点考虑,优选在170~270℃的范围、更优选在175~270℃的范围、进一步优选在180~270℃的范围、更进一步优选在180~260℃的范围。熔点使用差示扫描量热计来测定。

[0054] 聚酰胺树脂(b-1)的数均分子量(M_n)从成形性及与改性聚烯烃(b-2)的熔融混合性的观点考虑,优选为1000~50000、更优选为3000~30000、进一步优选为5000~25000、更进一步优选为7000~22000。需要说明的是,聚酰胺树脂(b-1)的数均分子量(M_n)是指利用实施例记载的方法测得的值。

[0055] (聚酰胺树脂(b-1)的制造)

[0056] 聚酰胺树脂(b-1)的制造没有特别限定,可以利用任意的的方法、聚合条件进行。例如,可以利用将由二胺成分(苯二甲胺等二胺)和二羧酸成分(碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸等二羧酸)形成的盐在水的存在下在加压状态下升温、边将添加的水及缩合水去除边在熔融状态下聚合的方法来制造聚酰胺树脂(b-1)。此外,也可以利用将二胺成分(苯二甲胺等二胺)直接添加到熔融状态的二羧酸成分(碳数4~20的 α, ω -直链脂肪族二羧酸等二羧酸)中,并在常压下进行缩聚的方法来制造聚酰胺树脂(b-1)。此时,为了以均匀的液体状态保持反应体系,将二胺成分连续地添加到二羧酸成分中,在其间,以反应温度不低于生成的低聚酰胺及聚酰胺的熔点的方式将反应体系升温、同时进行缩聚。

[0057] <改性聚烯烃(b-2)>

[0058] 改性聚烯烃(b-2)优选为用含羧基单体进行改性得到的聚烯烃、或用聚酰胺进行

接枝改性得到的聚烯烃。

[0059] 作为聚烯烃,可以列举出上述聚烯烃层(A)中说明的聚烯烃,聚烯烃中,从具有柔软性、耐候性、耐氯性的方面考虑,优选聚乙烯,从燃料气味阻隔性的观点考虑,更优选高密度聚乙烯(HDPE)。

[0060] 作为含羧基单体,优选羧酸或其酐等羧酸化合物,作为具体例,可以列举出丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等,其中,从与聚酰胺树脂(b-1)的熔融混合性的观点考虑,更优选马来酸酐。

[0061] 作为用含羧基单体进行改性而得到的聚烯烃,可以列举出以马来酸酐改性聚乙烯为代表的酸改性聚烯烃。用含羧基单体进行改性而得到的聚烯烃可以为离聚物。用含羧基单体对聚烯烃进行改性的方法没有特别限定,可以应用任意的的方法。

[0062] 用聚酰胺进行接枝改性而得到的聚烯烃可以通过对上述用含羧基单体进行改性而得到的聚烯烃加成聚酰胺而得到。作为形成接枝的聚酰胺,可以列举出下述(a)及(b)的缩合产物。

[0063] (a) 氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一烷酸及12-氨基十二烷酸这样的1种或多种 α , ω -氨基酸、或己内酰胺、庚内酰胺及月桂内酰胺等的1种或多种内酰胺;

[0064] (b) 六亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、间苯二甲胺、双(对氨基环己基)甲烷、三甲基六亚甲基二胺等二胺与间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸及十二烷二羧酸等二羧酸的1种或多种盐或者混合物。

[0065] 其中,作为形成接枝的聚酰胺,从弹性模量的观点考虑,优选脂肪族聚酰胺,更优选自由尼龙6(聚己内酰胺)、尼龙66(聚己二酰己二胺)、尼龙11(聚十一酰胺)、尼龙12(聚十二酰胺)、尼龙612(聚十二烷二酰己二胺)及它们的共聚物组成的组中的至少一种,进一步优选尼龙6。

[0066] 作为用这样的聚酰胺进行接枝改性而得到的聚烯烃,可以采用Arkema Inc.的产品名:“Apolhya”等市售品。

[0067] 作为改性聚烯烃(b-2),从弹性模量的观点考虑,优选马来酸酐改性聚乙烯、或选用自由尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙612及它们的共聚物组成的组中的至少一种聚酰胺进行接枝改性而得到的聚烯烃。

[0068] 改性聚烯烃(b-2)的密度从燃料气味阻隔性的观点考虑,优选为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更进一步优选为 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。需要说明的是,改性聚烯烃(b-2)的密度的上限没有特别限定,通常为 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、优选为 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0069] 改性聚烯烃(b-2)的重均分子量(Mw)从成形加工性的观点考虑,优选为10000~150000、更优选为20000~120000、进一步优选为30000~100000。需要说明的是,改性聚烯烃(b-2)的重均分子量(Mw)是指利用实施例中记载的方法测定得到的值。

[0070] 改性通常通过共聚或接枝改性来进行。改性聚烯烃(b-2)的改性率从聚酰胺树脂(b-1)与改性聚烯烃(b-2)的熔融混合性及聚酰胺树脂组合物的流动性的观点考虑,优选为0.2~5质量%、更优选为0.3~3质量%、进一步优选为0.5~1.5质量%。

[0071] <聚酰胺树脂组合物>

[0072] 构成层(B)的聚酰胺树脂组合物含有上述聚酰胺树脂(b-1)及改性聚烯烃(b-2)。

[0073] 聚酰胺树脂组合物中的改性聚烯烃(b-2)的含量从柔软性、燃料气味阻隔性及成形加工性的观点考虑,相对于聚酰胺树脂(b-1)100质量份,为5~30质量份,优选为5~25质量份,更优选为5~20质量份、进一步优选为10~20质量份。需要说明的是,改性聚烯烃(b-2)的含量通过改性聚烯烃(b-2)的改性率来适当决定。

[0074] 本发明中使用的聚酰胺树脂组合物在不损坏本发明的效果的范围内可以包含添加剂。作为添加剂,可以列举出填料、稳定剂、着色剂、紫外线吸收剂、光稳定化剂、抗氧化剂、抗静电剂、阻燃剂、结晶化促进剂、纤维状加强材料、增塑剂、润滑剂、耐热剂、消光剂、成核剂、防着色剂、防凝胶化剂等,但并不限于此。

[0075] 此外,本发明中使用的聚酰胺树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内可以包含聚酯树脂、丙烯酸类树脂等热塑性树脂。此外,还可以包含除本发明中的聚酰胺树脂(b-1)以外的聚酰胺树脂。

[0076] 作为聚酯树脂,可以列举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚间苯二甲酸乙二醇酯共聚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚对苯二甲酸1,4-环己烷二亚甲酯共聚树脂、聚2,6-萘二羧酸乙二醇酯树脂、聚2,6-萘二羧酸乙二醇酯-聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚4,4'-联苯二羧酸乙二醇酯共聚树脂、聚对苯二甲酸1,3-丙二醇树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚2,6-萘二羧酸丁二醇酯树脂等。作为优选的聚酯树脂,可以列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚间苯二甲酸乙二醇酯共聚树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂及聚2,6-萘二羧酸乙二醇酯树脂。

[0077] 作为丙烯酸类树脂,可以列举出(甲基)丙烯酸酯的均聚物、2种以上不同的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物、或(甲基)丙烯酸酯与其它单体的共聚物。具体可以列举出聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、(甲基)丙烯酸乙酯-(甲基)丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物等由包含(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物形成的(甲基)丙烯酸类树脂。

[0078] 作为除聚酰胺树脂(b-1)以外的聚酰胺树脂,可以列举出:聚己内酰胺(尼龙6)、聚十一酰胺(尼龙11)、聚十二酰胺(尼龙12)、聚己二酰丁二胺(尼龙46)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚壬二酰己二胺(尼龙69)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)、聚己二酰十一烷二胺(尼龙116)、聚十二烷二酰己二胺(尼龙612)、聚对苯二甲酰己二胺(尼龙6T(T表示对苯二甲酸成分单元。以下相同))、聚间苯二甲酰己二胺(尼龙6I(I表示间苯二甲酸成分单元。以下相同))、聚对苯二甲酰间苯二甲酰己二胺(尼龙6TI)、聚对苯二甲酰壬二胺(尼龙9T)、1,3-双(氨基甲基)环己烷或1,4-双(氨基甲基)环己烷与己二酸缩聚而得到的聚酰胺树脂(尼龙1,3-BAC6/尼龙1,4-BAC6(BAC表示双(氨基甲基)环己烷成分单元。))及它们的共聚酰胺等。

[0079] (聚酰胺树脂组合物的制造)

[0080] 本发明中使用的聚酰胺树脂组合物可以通过对前述聚酰胺树脂(b-1)和改性聚烯烃(b-2)进行熔融混炼而得到。

[0081] 关于对聚酰胺树脂组合物进行熔融混炼的方法,可以列举出使用单螺杆或双螺杆挤出机等通常使用的各种挤出机进行熔融混炼的方法等,其中,从生产率、通用性等观点考虑,优选使用双螺杆挤出机的方法。这时,熔融混炼温度优选设定为如下的范围:大于/等于

聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点, 且小于/等于与聚酰胺树脂 (b-1) 的熔点及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点中更高者的温度相比高 60℃ 的温度; 更优选设定为如下的范围: 大于/等于与聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点相比高 10℃ 的温度, 且小于/等于与聚酰胺树脂 (b-1) 的熔点及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点中更高者的温度相比高 40℃ 的温度。通过将熔融混炼温度设定为大于/等于聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点, 能够抑制聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的固化, 通过设定为小于/等于与聚酰胺树脂 (b-1) 的熔点及改性聚烯烃 (b-2) 的熔点中更高者的温度相比高 60℃ 的温度, 能够抑制聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的热劣化。

[0082] 熔融混炼时的滞留时间优选调节为 1~10 分钟的范围, 更优选调节为 2~7 分钟的范围。通过将滞留时间设定为 1 分钟以上, 聚酰胺树脂 (b-1) 和改性聚烯烃 (b-2) 的分散充分, 通过将滞留时间设定为 10 分钟以下, 能够抑制聚酰胺树脂 (b-1) 及改性聚烯烃 (b-2) 的热劣化。

[0083] 优选的是, 双螺杆挤出机的螺杆具有至少一处以上交错纹理螺杆元件部分和/或捏合盘部分, 边使聚酰胺树脂组合物一部分滞留在该部分边进行熔融混炼。

[0084] 经熔融混炼的聚酰胺树脂组合物可以直接与聚烯烃 (A) 层一同挤出成形, 形成多层结构体; 也可以暂时形成颗粒后再次进行挤出成型、注射成型等而形成与聚烯烃 (A) 层的多层结构体。

[0085] 此外, 在聚酰胺树脂组合物中添加添加剂时, 可以在对聚酰胺 (b-1) 和改性聚烯烃 (b-2) 进行熔融混炼时同时对添加剂进行混炼。

[0086] [层结构及成形方法]

[0087] 本发明的多层结构体可以分别具有 1 层或 2 层以上聚烯烃层 (A) (以下有时简称为 (A) 层) 及聚酰胺树脂组合物层 (B) (以下有时简称为 (B) 层)。具体而言, 可以列举出以下所示的层结构, 优选为使用挤出机通过多层模头进行共挤出的层结构。

[0088] (1) 2 种 2 层结构: 具体为 (A) 层/ (B) 层、(B) 层/ (A) 层等。

[0089] (2) 2 种 3 层结构: 具体为 (A) 层/ (B) 层/ (A) 层、(B) 层/ (A) 层/ (B) 层等。

[0090] (3) 2 种 4 层结构: 具体为 (A) 层/ (B) 层/ (A) 层/ (B) 层、(B) 层/ (A) 层/ (B) 层/ (A) 层等。

[0091] 需要说明的是, 本说明书中, 多层结构体为筒状成形体时, 例如 X/Y/Z 的表述在没有特别说明的情况下表示从内侧起以 X、Y、Z 的顺序层叠。此外, 多层结构体具有多个 (A) 层时, 多个 (A) 层可以相同也可以不同, 对于 (B) 层也同样。

[0092] 此外, 本发明的多层结构体从其特性考虑优选为筒状成形体。作为筒状成形体, 例如为管道、软管、导管等为筒状且中央为空洞的结构体, 在空洞部分能使液体、气体从一侧向另一侧移动。

[0093] 多层结构体为筒状成形体时, 从燃料阻隔性、耐候性、耐氯性等方面考虑, 优选至少具有从筒状成形体的空洞部分即内侧起为 (A) 层及 (B) 层的顺序的层结构。

[0094] 层结构根据筒状成形体的用途选择优选的方式即可, 从柔软性和燃料阻隔性的平衡及经济性的观点考虑, 更优选从内侧起为 (A) 层/ (B) 层的 2 种 2 层结构及从内侧起为 (A) 层/ (B) 层/ (A) 层的 2 种 3 层结构。

[0095] 筒状成形体的厚度根据用途适当决定即可。

[0096] 聚酰胺树脂组合物层(B)的厚度优选为10 μ m以上、更优选为30 μ m以上、进一步优选为50 μ m以上。聚酰胺树脂组合物层(B)的厚度为10 μ m以上时,能够适宜地发挥燃料阻隔性的效果。

[0097] 此外,聚酰胺树脂组合物层(B)的厚度相对于筒状成形体的厚度的比例优选为0.005~0.5、更优选为0.008~0.2、进一步优选为0.01~0.1。聚酰胺树脂组合物层(B)的厚度相对于筒状成形体的厚度为0.005以上时,能够发挥充分的燃料阻隔性,其为0.5以下时,柔软性和燃料阻隔性的平衡优异,形成筒状成形体时的成形性也优异。

[0098] 筒状成形体的成形方法没有特别限定,可以采用公知的技术来制造。例如,对构成各层的树脂分别进行熔融混炼,供给到具备能够将各熔融树脂成形为多层结构的模头的多层管挤出成形机,按照常规方法成形即可。此外,也可以预先将由聚烯烃层(A)形成的内层成形为规定的形状后,被覆从十字头模头等熔融的聚酰胺树脂组合物,设置聚酰胺树脂组合物层(B),形成从内侧起为(A)层/(B)层的结构;还可以进一步对该多层结构体被覆聚烯烃(A)层,形成从内侧起为(A)层/(B)层/(A)层的多层结构体。

[0099] 对作为聚烯烃层(A)的主要成分的聚烯烃树脂进行熔融混炼、并将聚烯烃层(A)挤出成形时,优选将其挤出温度设定为大于/等于作为主要成分的聚烯烃树脂的熔点且小于/等于比作为主要成分的聚烯烃树脂的熔点高150 $^{\circ}$ C的温度的范围,更优选设定为大于/等于比作为主要成分的聚烯烃树脂的熔点高20 $^{\circ}$ C的温度且小于/等于比作为主要成分的聚烯烃树脂的熔点高120 $^{\circ}$ C的温度。通过将挤出温度设定为聚烯烃树脂的熔点以上,能够抑制聚烯烃树脂的固化,通过将挤出温度设定为小于/等于比聚烯烃树脂的熔点高150 $^{\circ}$ C的温度,能够抑制聚烯烃树脂的热劣化。

[0100] 对作为聚酰胺树脂组合物层(B)的主要成分的聚酰胺树脂组合物进行熔融混炼、并将聚酰胺树脂组合物层(B)挤出成形时,优选将其挤出温度设定为大于/等于作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点且小于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高80 $^{\circ}$ C的温度的范围,更优选设定为大于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高10 $^{\circ}$ C的温度且小于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高60 $^{\circ}$ C的温度的范围。通过将挤出温度设定为聚酰胺树脂组合物的熔点以上,能够抑制聚酰胺树脂组合物的固化,通过将挤出温度设定为小于/等于比聚酰胺树脂组合物的熔点高80 $^{\circ}$ C的温度的范围,能够抑制聚酰胺树脂组合物的热劣化。

[0101] 在多层管挤出成形机内将聚烯烃层(A)和聚酰胺树脂组合物层(B)层叠时,优选将层叠后的树脂流道的温度设定为大于/等于聚酰胺树脂组合物的熔点且小于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高80 $^{\circ}$ C的温度的范围,更优选设定为大于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高10 $^{\circ}$ C的温度且小于/等于比作为主要成分的聚酰胺树脂组合物的熔点高60 $^{\circ}$ C的温度的范围。通过将层叠后的树脂流道的温度设定为聚酰胺树脂组合物的熔点以上,能够抑制聚酰胺树脂组合物的固化,通过将层叠后的树脂流道的温度设定为小于/等于比聚酰胺树脂组合物的熔点高80 $^{\circ}$ C的温度的范围,能够抑制聚酰胺树脂组合物的热劣化。

[0102] 此外,本发明的多层结构体中,除前述聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B)以外,为了不损害本发明的效果地赋予所需的特性,可以设置能挤出成形的树脂层。

[0103] 作为上述树脂层,例如可以列举出由马来酸酐改性聚烯烃树脂、氟树脂、聚酰亚胺

树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、及氯乙烯树脂等热塑性树脂形成的树脂层。

[0104] 此外,用于构成本发明的多层结构体的前述聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B)、以及可以根据需要设置的上述树脂层在不损害本发明的效果的范围内可以包含添加剂。

[0105] 作为添加剂,可以列举出填料、稳定剂、着色剂、紫外线吸收剂、光稳定化剂、抗氧化剂、抗静电剂、阻燃剂、结晶化促进剂、纤维状加强材料、增塑剂、润滑剂、耐热剂等,但并不限于此。此外,添加剂的含量以对应其种类的通常的含量的范围使用即可。

[0106] 此外,从内侧起层叠为(A)层/(B)层/(A')层时,内侧的(A)层、中间的(B)层、外侧的(A')层中添加剂的种类、含量可以不同。例如改变内侧的(A)层和外侧的(A')层的着色剂的组合,能够容易地与其它树脂导管区别开。

[0107] 本发明的多层结构体具有前述聚烯烃层(A)及聚酰胺树脂组合物层(B),具有柔软性及燃料阻隔性优异的特性而不会损害聚烯烃制的轻量且优异的柔软性。因此,上述多层结构体在卷绕于卷芯上运输时也不产生皱缩等外观不良,便于弯曲成所希望形状来进行的管道作业,此外,适合用作不需要用于防止煤油等燃料的浸透的被覆材料的自来水管、尤其是供水用的自来水管。

[0108] 实施例

[0109] 以下,利用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于此。需要说明的是,本实施例中,各种测定利用以下的方法进行。

[0110] (1) 相对粘度(η_r)

[0111] 精确称量0.2g试样,在96质量%硫酸20ml中,在20~30℃下进行搅拌,使其完全溶解,制备溶液。其后,迅速取5ml该溶液放入坎农-芬斯克型粘度计中,在25℃的恒温槽中放置10分钟后,测定下落时间(t)。此外,96质量%硫酸其自身的下落时间(t_0)也同样地操作进行测定。由t及 t_0 通过下式计算相对粘度。

[0112] 相对粘度 = t/t_0

[0113] (2) 数均分子量(M_n)

[0114] (a) 氨基末端基团浓度($[NH_2]$ $\mu eq/g$)

[0115] 精确称量0.5g聚酰胺树脂,在搅拌下使聚酰胺溶解于苯酚/乙醇=4/1容量溶液30mL中。聚酰胺树脂完全溶解后,用N/100盐酸进行中和滴定,由此求出。

[0116] (b) 羧基末端基团浓度($[COOH]$ $\mu eq/g$)

[0117] 精确称量0.5g聚酰胺树脂,在氮气流中在160~180℃下,在搅拌下使聚酰胺溶解于苯醇30mL中。聚酰胺树脂完全溶解后,在氮气流下冷却至80℃,边搅拌边加入甲醇10mL,用N/100氢氧化钠水溶液进行中和滴定,由此求出。

[0118] 聚酰胺树脂的数均分子量由氨基末端基团浓度及羧基末端基团浓度的定量值通过下式求出。

[0119] 数均分子量 = $2 \times 1000000 / ([NH_2] + [COOH])$

[0120] $[NH_2]$: 氨基末端基团浓度($\mu eq/g$)

[0121] $[COOH]$: 羧基末端基团浓度($\mu eq/g$)

[0122] (3) 改性聚烯烃的重均分子量(M_w)

[0123] 改性聚烯烃的重均分子量(M_w)使用Waters公司制造的“GPC/V2000”进行测定。测

定使用邻二氯苯作为洗脱液,通过145℃的气氛下的GPC测定来进行。改性聚烯烃的重均分子量(Mw)通过利用由通过其它方法测定的标准聚苯乙烯的测定结果得到的标准曲线进行校正从而求出。

[0124] (4) 改性聚烯烃树脂的马来酸酐改性率(质量%)

[0125] 改性聚烯烃树脂的马来酸酐改性率基于JIS K0070,通过中和滴定进行测定。精确称量马来酸酐改性聚烯烃1g,在约120℃下搅拌溶解在二甲苯100mL中。完全溶解后,加入酚酞溶液,使用预先求出了准确的浓度的0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液进行中和滴定。由0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液的滴加量(T) [ml]、0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液的因子(f)、氢氧化钾的分子量56.11的1/10(5.611)、马来酸酐改性聚烯烃的质量(S) [g]通过式(1)算出酸值[mg/g]。

[0126] 酸值 = $T \times f \times 5.611 / S \cdots (1)$

[0127] 由得到的酸值的值算出马来酸酐改性率(质量%)。

[0128] (5) 差示扫描量热测定(玻璃化转变温度、结晶化温度及熔点)

[0129] 差示扫描量热的测定基于JIS K7121、K7122进行。使用差示扫描量热计((株)岛津制作所制造、商品名:“DSC-60”),将各试样加入DSC测定盘中,进行在氮气氛下以升温速度10℃/分钟升温至300℃并骤冷的预处理后,进行测定。测定条件为以升温速度10℃/分钟升温,在300℃保持5分钟后,以降温速度-5℃/分钟降温,进行测定直至温度变为100℃,求出玻璃化转变温度Tg、结晶化温度Tch及熔点Tm。

[0130] (6) 柔软性

[0131] 将实施例及比较例中得到的筒状成形体卷绕于直径600mm的卷芯,在23℃下放置24小时。将放置24小时后的筒状成形体从卷芯取下,目视评价是否产生皱缩。

[0132] (7) 石油气味性(燃料阻隔性)

[0133] 将实施例及比较例中得到的筒状成形体卷绕于直径600mm的卷芯,以其半周浸渍于煤油的方式将卷芯固定在充满煤油的容器内,在23℃下放置1星期。其后,在浸渍于煤油的状态下,在筒状成形体内加入自来水,再放置24小时,然后,将自来水抽出,对抽出的自来水评价煤油的气味。

[0134] 制造例1

[0135] (聚酰胺树脂b1-1的制造)

[0136] 在具备搅拌机、氮气导入口、缩合水排出口的容积约3L的反应容器中加入癸二酸800g、次磷酸钠一水合物0.613g及醋酸钠0.427g,将容器内充分地进行氮气置换后,边以20ml/分钟供给氮气边以170℃使所添加的成分熔融。边缓慢升温至230℃,边向其中滴加间苯二甲胺(MXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)536g,进行约2小时聚合,得到聚酰胺树脂b1-1。 $\eta_r = 2.3$ 、 $[COOH] = 65.5 \mu eq/g$ 、 $[NH_2] = 37.8 \mu eq/g$ 、 $M_n = 19361$ 、 $T_g = 60.0^\circ C$ 、 $T_{ch} = 119.3^\circ C$ 、 $T_m = 191.3^\circ C$ 。

[0137] 制造例2

[0138] (聚酰胺树脂b1-2的制造)

[0139] 在具备搅拌机、氮气导入口、缩合水排出口的容积约3L的反应容器中加入癸二酸800g、次磷酸钠一水合物0.613g及醋酸钠0.427g,将容器内充分地进行氮气置换后,边以20ml/分钟供给氮气边以170℃使所添加的成分熔融。边缓慢升温至250℃,边向其中滴加间

苯二甲胺(MXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)375g和对苯二甲胺(PXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)161g的混合液(摩尔比(MXDA/PXDA=70/30)),进行约2小时聚合,得到聚酰胺树脂b1-2。 $\eta_r=2.2$ 、 $[COOH]=81.8\mu\text{eq/g}$ 、 $[NH_2]=26.9\mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=18399$ 、 $T_g=64.2^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch}=104.2^\circ\text{C}$ 、 $T_m=212.0^\circ\text{C}$ 。

[0140] 制造例3

[0141] (聚酰胺树脂b1-3的制造)

[0142] 在具备搅拌机、氮气导入口、缩合水排出口的容积约3L的反应容器中加入己二酸730.8g、次磷酸钠一水合物0.6322g及醋酸钠0.4404g,将容器内充分地进行氮气置换后,边以20ml/分钟供给氮气边以170℃使所添加的成分熔融。边缓慢升温至250℃,边向其中滴加间苯二甲胺(MXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)681.0g,进行约2小时聚合,得到聚酰胺树脂b1-3。 $\eta_r=2.1$ 、 $[COOH]=98.3\mu\text{eq/g}$ 、 $[NH_2]=31.4\mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=15420$ 、 $T_g=87.9^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch}=155^\circ\text{C}$ 、 $T_m=237.4^\circ\text{C}$ 。

[0143] 制造例4

[0144] (聚酰胺树脂b1-4的制造)

[0145] 在具备搅拌机、氮气导入口、缩合水排出口的容积约3L的反应容器中加入己二酸731g、次磷酸钠一水合物0.632g及醋酸钠0.440g,将容器内充分地进行氮气置换后,边以20ml/分钟供给氮气边以170℃使所添加的成分熔融。边缓慢升温至275℃,边向其中滴加间苯二甲胺(MXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)476.7g和对苯二甲胺(PXDA)(三菱瓦斯化学株式会社制造)204.3g的混合液(摩尔比(MXDA/PXDA=70/30)),进行约2小时聚合,得到聚酰胺树脂b1-4。 $\eta_r=2.07$ 、 $[COOH]=55.70\mu\text{eq/g}$ 、 $[NH_2]=64.58\mu\text{eq/g}$ 、 $M_n=16623$ 、 $T_g=89.0^\circ\text{C}$ 、 $T_{ch}=135.0^\circ\text{C}$ 、 $T_m=257.0^\circ\text{C}$ 。

[0146] 制造例5

[0147] (聚酰胺树脂组合物B-1的制造)

[0148] 将制造例1中得到的聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-1以改性聚烯烃b2-1相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为11质量份的配混比进行干式混合后,用具备具有包含捏合盘的混炼部的直径28mm的螺杆、真空排气口以及线料模头的双螺杆挤出机,以料筒温度280℃进行熔融混炼,得到聚酰胺树脂组合物B-1。

[0149] 需要说明的是,改性聚烯烃b2-1为The Dow Chemical Company制造的“AMPLIFY GR204”,根据The Dow Chemical Company的目录,为密度0.954g/cm³的马来酸酐改性高密度聚乙烯。马来酸酐改性率为1质量%,测定重均分子量M_w,结果为M_w=76100。

[0150] 制造例6

[0151] (聚酰胺树脂组合物B-2的制造)

[0152] 将改性聚烯烃b2-1变更为改性聚烯烃b2-2,除此以外,与制造例5同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-2。

[0153] 需要说明的是,改性聚烯烃b2-2为杜邦株式会社制造的“FUSABOND E265”,根据杜邦株式会社的目录,为密度0.95g/cm³的酸酐改性高密度聚乙烯。马来酸酐改性率为1质量%,测定重均分子量M_w,结果为M_w=119000。

[0154] 制造例7

[0155] (聚酰胺树脂组合物B-3的制造)

[0156] 将改性聚烯烃b2-1变更为改性聚烯烃b2-3,除此以外,与制造例5同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-3。

[0157] 需要说明的是,改性聚烯烃b2-3为日本聚乙烯(株)制造的“ADTEX L6100M”,根据日本聚乙烯(株)的目录,为密度 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 的酸酐改性高密度聚乙烯。马来酸酐改性率为0.8质量%。

[0158] 制造例8

[0159] (聚酰胺树脂组合物B-4的制造)

[0160] 将改性聚烯烃b2-1变更为改性聚烯烃b2-4,将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-4的配混比变更为改性聚烯烃b2-4相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为5质量份,除此以外,与制造例5同样地得到聚酰胺树脂组合物B-4。

[0161] 需要说明的是,改性聚烯烃b2-4为杜邦株式会社制造的“FUSABOND N498”,根据杜邦株式会社的目录,为密度 $0.86\text{g}/\text{cm}^3$ 的酸酐改性高密度聚乙烯。马来酸酐改性率为0.5质量%。

[0162] 制造例9

[0163] (聚酰胺树脂组合物B-5的制造)

[0164] 将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-4的配混比变更为改性聚烯烃b2-4相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为11质量份,除此以外,与制造例8同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-5。

[0165] 制造例10

[0166] (聚酰胺树脂组合物B-6的制造)

[0167] 将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-4的配混比变更为改性聚烯烃b2-4相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为25质量份,除此以外,与制造例8用于操作,得到聚酰胺树脂组合物B-6。

[0168] 制造例11

[0169] (聚酰胺树脂组合物B-7的制造)

[0170] 将制造例2中得到的聚酰胺树脂b1-2和改性聚烯烃b2-2以改性聚烯烃b2-2相对于100质量份聚酰胺树脂b1-2为11质量份的配混比进行干式混合,然后,利用具备具有包含捏合盘的混炼部的直径28mm的螺杆、真空排气口以及线料模头的双螺杆挤出机,以料筒温度 280°C 进行熔融混炼,得到聚酰胺树脂组合物B-7。

[0171] 制造例12

[0172] (聚酰胺树脂组合物B-8的制造)

[0173] 将制造例3中得到的聚酰胺树脂b1-3和改性聚烯烃b2-2以改性聚烯烃b2-2相对于100质量份聚酰胺树脂b1-3为11质量份的配混比进行干式混合,然后,利用具备具有包含捏合盘的混炼部的直径28mm的螺杆、真空排气口以及线料模头的双螺杆挤出机,以料筒温度 280°C 进行熔融混炼,得到聚酰胺树脂组合物B-8。

[0174] 制造例13

[0175] (聚酰胺树脂组合物B-9的制造)

[0176] 将制造例4中得到的聚酰胺树脂b1-4和改性聚烯烃b2-1以改性聚烯烃b2-1相对于100质量份聚酰胺树脂b1-4为11质量份的配混比进行干式混合,然后,利用具备具有包含捏

合盘的混炼部的直径28mm的螺杆、真空排气口以及线料模头的双螺杆挤出机,以料筒温度280℃进行熔融混炼,得到聚酰胺树脂组合物B-9。

[0177] 制造例14

[0178] (聚酰胺树脂组合物B-10的制造)

[0179] 将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-1的配混比变更为改性聚烯烃b2-1相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为3质量份,除此以外,与制造例5同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-10。

[0180] 制造例15

[0181] (聚酰胺树脂组合物B-11的制造)

[0182] 将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-1的配混比变更为改性聚烯烃b2-1相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为33质量份,除此以外,与制造例5同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-11。

[0183] 制造例16

[0184] (聚酰胺树脂组合物B-12的制造)

[0185] 将改性聚烯烃b2-1变更为改性聚烯烃b2-5,除此以外,与制造例5同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-12。

[0186] 需要说明的是,改性聚烯烃b2-5为Arkema Inc.制造的“APOLHYA LP21H”,根据Arkema Inc.的目录,为密度0.99g/cm³的PA6接枝改性高密度聚烯烃。

[0187] 制造例17

[0188] (聚酰胺树脂组合物B-13的制造)

[0189] 将聚酰胺树脂b1-1和改性聚烯烃b2-5的配混比变更为改性聚烯烃b2-5相对于100质量份聚酰胺树脂b1-1为25质量份,除此以外,与制造例16同样操作,得到聚酰胺树脂组合物B-13。

[0190] 实施例1~11及比较例3~4

[0191] 如表1所示地使用用于形成聚烯烃层(A)的聚乙烯(日本聚乙烯(株)制造的“NOVATEC LL UF240”。根据日本聚乙烯(株)的目录,为密度0.920g/cm³、熔点123℃。)、及用于形成聚酰胺树脂组合物层(B)的聚酰胺树脂组合物,利用具备2台挤出机和用于形成2种3层的多层结构体的流道的多层管挤出成形机,以表1所示的成形温度成形筒状成形体。

[0192] 该筒状成形体以厚度为5mm、是从内侧起为(A)层/(B)层/(A)层的层结构、筒状成形体的外径为30mm、内径为20mm、(B)层的厚度为0.2mm、内侧及外侧的(A)层的厚度均等的方式成形。

[0193] 对得到的筒状成形体进行前述的评价。将结果示于表1。

[0194] 比较例1

[0195] 使用聚乙烯(日本聚乙烯(株)制造的“NOVATEC LL UF240”),利用包含1台挤出机的单层管挤出成形机,以表1所示的成形温度成形筒状成形体。

[0196] 该筒状成形体以厚度为5mm、外径为30mm、内径为20mm的方式成形。对得到的筒状成形体进行前述的评价。将结果示于表1。

[0197] 比较例2

[0198] 将用于形成聚酰胺树脂组合物层(B)的聚酰胺树脂组合物B-1变更为制造例1中得

到的聚酰胺树脂b1-1,除此以外,与实施例1同样操作,成形筒状成形体,对得到的筒状成形体进行前述的评价。将结果示于表1。

[0199] [表1-1]

[0200] 表1 (1/2)

[0201]

			实施例							
聚酰胺(A)			1	2	3	4	5	6	7	8
聚酰胺树脂组合物(B)			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
聚酰胺树脂(b-1)			b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-1	b1-2	b1-3
二胺 (摩尔比)	苯二甲胺		100	100	100	100	100	100	100	100
	MXDA, PXDA 摩尔比		100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	70:30	100:0
二胺 (摩尔比)	己二胺		0	0	0	0	0	0	0	100
	癸二胺		100	100	100	100	100	100	100	0
物性	相对粘度 η_r		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	2.1
	熔点 Tm (°C)		191.3	191.3	191.3	191.3	191.3	191.3	212.0	237.4
	数均分子量 Mn		19361	19361	19361	19361	19361	19361	19399	15420
改性聚酰胺树脂(b-2)			b2-1	b2-2	b2-3	b2-4	b2-4	b2-4	b2-2	b2-2
种类			AMPLIFY GR204	Fusabond E265	ASTEX L6100M	Fusabond N498	Fusabond N498	Fusabond N498	Fusabond E265	Fusabond E265
密度 (g/cm ³)			0.954	0.95	0.92	0.86	0.86	0.88	0.95	0.95
马来酸酐改性率 (质量%)			1	1	0.8	0.5	0.5	0.5	1	1
含量 *1			11	11	11	5	11	25	11	11
筒状成形体 (厚度 5mm)	膜结构		A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
	(B)层厚度(mm)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
成形温度	(A)层挤出温度(°C)		200	200	200	200	200	200	200	200
	(B)层挤出温度(°C)		240	240	240	240	240	240	260	270
	层叠后流道温度(°C)		240	240	240	240	240	240	260	270
评价	柔软性	皱缩	无	无	无	无	无	无	无	无
		燃料 阻隔性	1个月	无	无	无	无	无	无	无
			6个月	无	无	无	无	无	无	无
			12个月	无	无	无	无	有少许	无	无

[0202] MXDA:间苯二甲胺

[0203] PXDA:对苯二甲胺

[0204] *1:相对于100质量份聚酰胺树脂(b-1)的质量份

[0205] [表1-2]

[0206] 表1 (2/2)

[0207]

				实施例			比较例			
				9	10	11	1	2	3	4
两端径厚(A)				PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
聚酰胺树脂组合物层(B)				B-9	B-12	B-13	—	b1-1	B-10	B-11
聚酰胺树脂(b-1)				b1-4	b1-1	b1-1		b1-1	b1-1	b1-1
二胺 (摩尔比)	苯二甲胺			100	100	100		100	100	100
	MXDA、PXDA 摩尔比			70:30	100:0	100:0		100:0	100:0	100:0
二胺酸 (摩尔比)	己二酸			100	0	0		0	0	0
	癸二酸			0	100	100		100	100	100
物性	相对粘度 η_r			2.07	2.3	2.3		2.3	2.3	2.3
	熔点 Tm (°C)			257.0	191.3	191.3		191.3	191.3	191.3
	数均分子量 Mn			19923	19361	19361		19361	19361	19361
改性聚烯烃树脂(b-2)				b2-1	b2-5	b2-5	—	—	b2-1	b2-1
种类				AMPLIFY GR204	Apolhya LP21H	Apolhya LP21H			AMPLIFY GR204	AMPLIFY GR204
密度(g/cm ³)				0.954	0.99	0.99			0.954	0.954
马来酸酐改性率(质量%)				1	—	—			1	1
含量*1				11	11	25			3	33
筒状成形体 (厚度 5mm)	层结构			A/B/A	A/B/A	A/B/A	A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
	(B) 层厚度(mm)			0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2
成形温度	(A) 层挤出温度(°C)			200	200	200	200	200	200	200
	(B) 层挤出温度(°C)			280	240	240	—	240	240	240
	层叠后流延温度(°C)			280	240	240	—	240	240	240
评价	柔软性			无	无	无	无	有	有	挤出不良
	燃料 阻隔性	石油气味	1个月	无	无	无	有	无	无	
			6个月	无	无	无	—	无	无	
			12个月	无	无	有少许	—	无	无	

[0208] MXDA:间苯二甲胺

[0209] PXDA:对苯二甲胺

[0210] *1:相对于100质量份聚酰胺树脂(b-1)的质量份

[0211] 由比较例1可知,现有的聚乙烯单层的筒状成形体中,石油会浸透到内部,从而使自来水带有石油气味,燃料阻隔性差。

[0212] 此外,由比较例2可知,代替聚酰胺树脂组合物层(B)而具有由包含来源于苯二甲胺的构成单元的聚酰胺形成的层的筒状成形体的柔软性差。

[0213] 此外,由比较例3可知,改性聚烯烃(b-2)的含量过少时,筒状成形体的柔软性差。由比较例4可知,改性聚烯烃(b-2)的含量过多时,筒状成形体的成形加工性差,产生挤出不良。

[0214] 相对于此,实施例1~11中,没有皱缩、自来水没有石油气味,由此可知,筒状成形体通过具有聚酰胺树脂组合物层(B),柔软性和燃料阻隔性二者均优异。

[0215] 产业上的可利用性

[0216] 本发明的多层结构体为不损害聚烯烃制的优异的柔软性、柔软性及燃料阻隔性优异的多层结构体。因此,能够防止煤油等燃料的浸透而适宜用作埋设于地下的自来水管、尤其是供水用的自来水管。