(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4214512号
(P4214512)
(45)発行日　平成21年1月28日(2009.1.28)　(24)登録日　平成20年11月14日(2008.11.14)

(51)Int.Cl.　F I
B32B 27/34 (2006.01)　B32B 27/34

請求項の数 11　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2003-20933(P2003-20933)
(22)出願日　平成15年1月29日(2003.1.29)
(65)公開番号　特開2003-225980(P2003-225980A)
(43)公開日　平成15年8月12日(2003.8.12)
審査請求日　平成17年12月26日(2005.12.26)
(31)優先権主張番号　0201039
(32)優先日　平成14年1月29日(2002.1.29)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　505005522
アルケマ　フランス
フランス国エフ９２７００コロンブ、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、４２０
(74)代理人　100092277
弁理士　越場　隆
(72)発明者　クリストフ　ラクロワ
フランス国　２７７００　アルケンシ　アモー　レ　ヴェリエール　(番地なし)

審査官　平井　裕彰

(56)参考文献　特開２０００－３１３０７９（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】コポリアミド混合物結合剤層を有するポリアミド層をベースにした多層構造物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記の層：

ポリアミドP_1またはポリアミドP_1をマトリクスとするポリオレフィンPO_1とポリアミドP_1との混合物からなる第１層（１）、

一方がＰＡ－１２よりＰＡ－６の重量が大きく、他方はＰＡ－６よりＰＡ－１２の重量が大きい、６／１２コポリアミドの混合物から成り、ＰＡ－６を多く含むコポリアミドとＰＡ－１２を多く含むコポリアミドの比率が４０／６０～６０／４０である層（２）、および

ポリアミドP_3からなる層（３）

を上記の順番で有し、各層は接触領域で互いに接着しており、P_1とP_3は互いに同一でも異なっていてもよいことを特徴とするポリアミドをベースとした多層構造物。

【請求項２】

ＥＶＯＨからなる層（２ａ）が第１層（１）と層（２）との間に配置されている請求項１に記載の多層構造物。

【請求項３】

第１層（１）を別の層（１ａ）に代え、この別の層（１ａ）はポリアミドP_1aまたはポリアミドP_1aをマトリクスとしたポリオレフィンPO_1aとポリアミドの混合物から成り且つ表面抵抗率を10^6オーム／□以下にする導電性カーボンブラックを含む請求項１または２に記載の構造物。

【請求項４】
第１層（１）の側に表面抵抗率を１０^{6}オーム／□以下にする導電性カーボンブラックを含む追加層（１ａ）を有し、第１層（１）と追加層（１ａ）は接触領域で互いに接着し、追加層（１ａ）はポリアミドＰ$_{1}$ａまたはポリアミドＰ$_{1}$ａをマトリクスとするポリアミドＰ$_{1}$ａとポリオレフィンＰＯ$_{1}$ａとの混合物からなり且つ表面抵抗率を１０^{6}オーム／□以下にする導電性カーボンブラックを含む請求項１または２に記載の構造物。
【請求項５】
ポリアミドＰ$_{1}$またはＰ$_{1}$ａをポリアミド－６、ポリアミド－６，６およびポリアミド－１２の中から選択する請求項１～４のいずれか一項に記載の構造。
【請求項６】
ポリオレフィンＰＯ$_{1}$またはＰＯ$_{1}$ａを下記の中から選択する請求項１～５のいずれか一項に記載の構造物：
ポリエチレン、
ポリプロピレン、
エチレン／痾－オレフィンコポリマー、
エチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマー、
無水マレイン酸がグラフトまたは共重合されているエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマー、
グリシジルメタクリレートがグラフトまたは共重合されているエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／グリシジルメタクリレートコポリマー。
【請求項７】
ポリアミドＰ$_{3}$をＰＡ－１１およびＰＡ－１２ポリアミドの中から選択する請求項１～６のいずれか一項に記載の構造物。
【請求項８】
層（２）のＰＡ－６を多く含むコポリアミドがＰＡ－６を５２～９０重量％、ＰＡ－１２を４８～１０重量％含む請求項１～７のいずれか一項に記載の構造物。
【請求項９】
層（２）のＰＡ－１２を多く含むコポリアミドがＰＡ－１２を５２～９０重量％、ＰＡ－６を４８～１０重量％含む請求項１～８のいずれか一項に記載の構造物。
【請求項１０】
層（２）のＰＡ－６を多く含むコポリアミドとＰＡ－１２を多く含むコポリアミドの比率が５０／５０である請求項１～９のいずれか一項に記載の構造物。
【請求項１１】
層（１）または（１ａ）が内側に、層（３）が外側にある請求項１～１０のいずれか一項に記載の構造物からなる管。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明は、コポリアミド混合物から成る結合層を有するポリアミドをベースとする構造物に関するものである。
本発明構造物はポリアミド層と、コポリアミド混合物から成る層と、別のポリアミド層とから成る。ポリアミド層の一方がＰＡ－１２で、他方がＰＡ－６またはＰＡ－６をベースとするものが特に有用である。本発明構造物は他の層、例えばＥＶＯＨ(エチレン／ビニルアルコールコポリマー)の層を含むことができる。
【０００２】
本発明構造物はタンク、容器、壜、多層フィルムおよび管の製造に有用であり、インフレーションによる共押出しで製造することができる。
本発明構造物の利点は多くの物質に対するバリヤ性にある。特に有用な用途はガソリンの輸送、特にガソリンを自動車のタンクからエンジンへ輸送する管である。
【０００３】

【従来の技術】
安全性および環境保護の観点から、ガソリン輸送管に対しては十分な低温衝撃強度(－４０℃)および高温衝撃強度(１２５℃)と、柔軟性等の機械的特性と、炭化水素、その他の添加剤(特にメタノールおよびエタノール等のアルコール)に対する耐透過性とが自動車メーカーによって求められている。ガソリン輸送管はさらに、燃料およびエンジン潤滑油に対しても十分な耐久性がなければならない。このガソリン輸送管は熱可塑性プラスチックの通常の技術で複数の層を共押出しして製造することができるのが好ましい。
ガソリン輸送管に要求される特性の中で下記の５つの特性を簡単な方法で同時に達成することは極めて困難である：
（１）低温(－４０℃)での衝撃強度（管が破損しないこと）、
（２）燃料に対して耐久性があること、
（３）高温(１２５℃)強度に優れること、
（４）ガソリンに対する透過性が極めて低いこと、
（５）ガソリン使用時に優れた寸法安定性があること。
【０００４】
各種構造の多層管が知られているが、低温衝撃強度に関する検査規格を実際に行うまでは低温衝撃強度を予測することはできない。
【特許文献１】
欧州特許第EP 0 781 799号
上記文献に記載の自動車では、燃料噴射ポンプを用いてガソリンタンクから管を介してガソリンを高速でエンジンに送る。この場合、ガソリンと管内壁との間の摩擦によって静電荷が発生し、それが蓄積して放電し、ガソリンが発火し、破壊的な結果になることがある。従って、管内壁の表面抵抗率は一般に10^6オーム／cm^2□以下の値に制限される。
【０００５】
原料すなわちポリマーの表面抵抗率を下げるために伝導性および／または半導電性の材料、例えばカーボンブラック、スチール繊維、炭素繊維、金、銀またはニッケルで金属化粒子（繊維、小片、ビーズ）を添加することは公知である。
これらの原料の中で、経済的な理由および加工の容易さの理由から、カーボンブラックが特に使われている。カーボンブラックは電気的特性以外でも、タルク、チョークまたはカオリンと同様に、充填材として使われる。充填材の含有量が増加するとポリマー／充填材混合物の粘性が増加するということは当業者には知られている。また、充填材の含有量が増加すると充填されたポリマーの可撓性モジュラスが増加するということも知られている。これらの現象および予測される現象は。下記文献の第2章の第II節の充填材一般と第16章、特にカーボンブラックに関する第VI節に記載されている。
【非特許文献１】
「Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastic」（H.S. Katz and J.V. Milewski - Van Nostrand Reinhold Company - ISBN 0-442-25372-9）
カーボンブラックの電気的性質は下記文献に記載されている。
【０００６】
【非特許文献２】
Akzo Nobel社の技術リポート「Ketjenblack EC - BLACK 94/01」
この文献によると、カーボンブラック含有量がある限界（パーコレーション限界とよばれる）に達すると、調合物の固有抵抗は突然低下するということが記載されている。カーボンブラック含有量がさらに増加すると固有抵抗は急速に低下し、最後には安定レベル（プラトー領域）に達する。従って、調整誤差が化合物の固有抵抗にほとんど影響を与えない上記プラトー領域で樹脂を使用することが好ましい。
下記文献にはポリアミドとEVOHとをベースにしたガソリン輸送管が記載されている。
【０００７】
【特許文献２】
欧州特許第EP 0731308号

この管はＰＡ－１２の外層と、グラフトされたポリオレフィンからなる結合層と、EVOH層と、ガソリンと接触するポリアミドをマトリックスにしたポリオレフィンとポリアミドとの混合物とから成る内層とから成る４層構造を有している。下記文献にはＰＡ－１２の外層と、グラフトされたポリオレフィンからなる結合層と、ガソリンと接触するEVOHの内層とから成る３層管が記載されている。

【特許文献３】

欧州特許第EP 428833号

【０００８】

下記文献にはＰＡ－１２の外層と、グラフトされたポリオレフィン結合層と、ＰＡ－６層と、EVOH層と、ガソリンと接触するＰＡ－６の内層とから成る５層管が記載さている。

【特許文献４】

欧州特許第EP 428834号

【特許文献５】

欧州特許第EP 477606号

下記文献には、ＰＡ－１２の外層と、EVOHの層と、ガソリンと接触するＰＡ－１２の内層とから成る３層管が記載されている。

【特許文献６】

米国特許第5038833号

【０００９】

下記文献：

【特許文献７】

欧州特許第EP 1036968号

には、下記の（１）～（４）の層を放射方向に外側から内部へ向かってこの順番で有し、且つP_1とP_3は同一でも異なっていてもよく、隣接した層がそれぞれの接触領域で互いに接着していることを特徴とする多層管が記載されている：

（１）　ポリアミドP_1とポリアミドP_1をマトリクスとするポリアミドP_1とポリオレフィンPO_1との混合物からなる第１層、

（２）　必要に応じて用いられるEVOHからなる層、

（３）　コポリアミドからなる層、

（４）　ポリアミドからなる層。

【００１０】

この特許の明細書には、コポリアミド層のコポリアミドをcoＰＡ－６/１２、すなわちカプロラクタムとラウリルラクタムのコポリマーにするのが有利であり、ラウリルラクタムに対するカプロラクタムの重量比を場合により２０／８０～８０／２０に変えられることが記載されている。また、このコポリアミド層を６～１２個の炭素原子を有するジカルボン酸を有するヘキサメチレンジアミンの塩にすることができることも記載されている。しかし、「コポリアミド」という用語は正確ではなく、例としてＰＡ－６,６（ヘキサメチレンアジパミド）、ＰＡ－６,９、ＰＡ－６,１０およびＰＡ－６,１２（ヘキサメチレンドデカンアミド）が挙げられている。

【００１１】

【特許文献８】

欧州特許第EP 1162061号

上記文献には、下記の（１）～（４）の層を外側から内部へ向かってこの順番で有する多層管が記載されている：

（１）　ＰＡ－６からなる層、

（２）　EVOH層、

（３）　５５～８８重量％のカプロラクタムを有するＰＡ－６/１２コポリアミド或いはＰＡ－６,１０またはＰＡ－６,１２ポリアミド、或いはＰＡ－６とＰＡ－１２の混合物のいずれかからなる層、

（４）　ＰＡ－１２層。

【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
後２者の多層管は有用な特性を有しているが、本発明者はこのタイプの構造物で、EVOH層と外層の間にある層を一方が主としてＰＡ－６で、他方が主としてＰＡ－１２であるＰＡ－６/１２コポリアミドの混合物にすることによって優れた特性が得られるということを発見した。
このコポリアミド混合物は、上記特許文献７の欧州特許第EP 1036968号に記載の構造物でEVOH層が無い場合にも非常に優れた特性を示す。
【００１３】
【課題を解決するための手段】
本発明は、下記：
ポリアミドP_1またはポリアミドP_1をマトリクスとするポリオレフィンPO_1とポリアミドP_1との混合物からなる第１層（１）、
必要に応じて用いられるＥＶＯＨからなる層（２ａ）、
一方がＰＡ－１２よりＰＡ－６の重量が大きく、他方はＰＡ－６よりＰＡ－１２の重量が大きい、６／１２コポリアミドの混合物から成る層（２）、および
ポリアミドP_3からなる層（３）
を上記の順番で有し、各層は接触領域で互いに接着しており、P_1とP_3は互いに同一でも異なっていてもよいことを特徴とするポリアミドをベースとした多層構造物に関するものである。
【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明構造物の変形例では第１層（１）を別の層（１ａ）に代える。この別の層（１ａ）はポリアミドP_1ａまたはポリアミドP_1ａをマトリクスとするポリアミドとポリオレフィンPO_1ａとの混合物からなり且つ表面抵抗率を10^6オーム／□以下にする導電性カーボンブラックを含む。
別の変形例では、本発明構造物は層（１）の側に追加層（１ａ）を有し、層（１）と層（１ａ）は接触領域で互いに接着ししている。この追加層（１ａ）はポリアミドP_1ａまたはポリアミドP_1ａをマトリクスとするポリアミドとポリオレフィンPO_1ａとの混合物からなり且つ表面抵抗率を10^6オーム／□以下にする導電性カーボンブラックを含む。
【００１５】
上記構造物でポリアミドP_1またはP_1ａはポリアミド－６、ポリアミド－６，６およびポリアミド－１２から選択するのが好ましく、好ましくはＰＡ－６にする。
上記構造物でポリオレフィンPO_1またはPO_1ａは下記から選択するのが好ましい：
ポリエチレン、
ポリプロピレン、
エチレン／α－オレフィンコポリマー、
エチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマー、
無水マレイン酸がグラフトまたは共重合されたエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマー、
グリシジルメタクリレートがグラフトまたは共重合されたエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／グリシジルメタクリレートコポリマー。
【００１６】
P_3はＰＡ－１１およびＰＡ－１２から選択し、好ましくはＰＡ－１２にする。
本発明構造物は、層（１）または（１ａ）が内側で、層（３）が外側となる管の形にすることができる。この構造物はガソリン輸送管として有用である。この管は共押出しで製造することができる。
本発明はさらに、ポリアミド混合物、特にＰＡ－１２と、ＰＡ－６およびＰＡ－６，６の中から選択される少なくとも１種のポリアミドとから成る混合物の相溶剤としての層（２）のコポリアミド混合物の使用に関するものである。

本発明は上記混合物自体にも関するものである。

【００１７】

層１または１ａのマトリクスのポリアミドP_1またはP_1ａとしては任意のポリアミドを用いることができる。

「ポリアミド」という用語は下記を縮合して得られる生成物を意味する：

（ａ）１種または複数のアミノ酸、例えばアミノカプロン酸、７－アミノヘプタン酸、１１－アミノウンデカン酸および１２－アミノ－ドデカン酸或いは単数または複数のラクタム、例えばカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリルラクタム、

【００１８】

（ｂ）一種または複数のジアミン、例えばヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、ビス-p-アミノシクロヘキシルメタン、トリメチルヘキサメチレンジアミンの塩または混合物と、ジ酸、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、コルク酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、または、

（ｃ）コポリアミドとなる上記モノマーの混合物。

【００１９】

脂肪族ジアミンはアミノ末端基の間に少なくとも６つの炭素原子、好ましくは６～１０個の炭素原子を含むα、ω－ジアミンである。炭素鎖は直鎖（ポリメチレンジアミン）でも、分岐鎖でも、脂環式鎖でもよい。好ましいジアミンはヘキサメチレンジアミン（HMDA）、ドデカメチレンジアミンおよびデカメチレンジアミンである。

【００２０】

ジカルボン酸は脂肪族、脂環式または芳香族のものにすることができる。脂肪族ジカルボン酸は直鎖または分岐した炭素鎖中に少なくとも４つ、好ましくは少なくとも６つの炭素原子（カルボキシル基の炭素原子を含まない）を有するα、ω－ジカルボン酸である。ジ酸はアゼライン酸、セバシン酸、１，１２-ドデカン酸である。このＰＡの例としては下記を挙げることができる：

ポリヘキサメチレンセバカミド（ＰＡ－６，１０）、

ポリヘキサメチレンドデカンジアミド（ＰＡ－６，１２）、

ポリ（ウンデカノアミド）（ＰＡ－１１）

ポリ（ラウリルラクタム）（２-アザシクロトリデカノン）（ＰＡ－１２）

ポリドデカメチレンドデカンジアミド（ＰＡ－１２，１２）、

ポリカプロアミド（ＰＡ－６）、

ポリヘキサメチレンアジパミド（ＰＡ－６，６）。

【００２１】

ポリアミド（ＰＡ）の数平均分子量Ｍｎは一般に５０００以上である。固有粘度（１００ｇのメタクレゾール中の０．５ｇサンプルで２０℃で測定）は一般に０．７以上である。ポリアミド混合物を使用することができ、好ましくはＰＡ－６、ＰＡ－６，６、ＰＡ－１１およびＰＡ－１２が用いられる。

【００２２】

層（１）または（１ａ）のポリオレフィンは例えば下記単位：エチレン、プロピレン、１－ブテンおよびこれらの上級同族体のオレフィン単位を有するポリマーで、例としては下記（ａ）～（ｃ）が挙げられる：

（ａ）ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとα－オレフィンとのコポリマー。これらの化合物は無水マレイン酸のような不飽和カルボン酸の無水物またはグリシジルメタクリレートのような不飽和エポキシドがグラフトされていてもよい。

【００２３】

（ｂ）エチレンと、(i)不飽和カルボン酸、その塩およびエステル、(ii)飽和カルボン酸のビニルエステル、(iii)不飽和ジカルボン酸、その塩、エステル、半エステルおよび無水物および(iv)不飽和エポキシドの中から選択される少なくとも一種とのコポリマー。これらコポリマーに無水マレイン酸のような不飽和ジカルボン酸無水物またはグリシジルメタクリレートのような不飽和エポキシドをグラフトすることもできる。

（ｃ）マレイン酸化されていてもよいスチレン／エチレン－ブチレン／スチレンブロックコポリマー（ＳＥＢＳ）。

【００２４】

これらのポリオレフィンの２種以上の混合物を用いることができる。

下記を用いるのが好ましい：

ポリエチレン、

ポリプロピレン、

エチレンとα-オレフィンのコポリマー、

エチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマー、

無水マレイン酸がグラフトまたは共重合されたエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマー、

グリシジルメタクリレートがグラフトまたは共重合されたエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／グリシジルメタクリレートコポリマー。

【００２５】

ポリアミドマトリクスの形成を促進するため、および、ポリオレフィンが相溶化を促進する官能基をほとんど有していないか、全く有していない場合には、相溶化剤を添加することが推奨される。

【００２６】

相溶化剤とはポリアミドとポリオレフィンとを相溶化する公知の化合物で、例えば下記が挙げられる：

（ａ）無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートがグラフトされたポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレンコポリマーまたはエチレン－ブチレンコポリマー、

（ｂ）無水マレイン酸がグラフトまたは共重合されたエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマー、

（ｃ）無水マレイン酸はグラフトまたは共重合されたエチレン／ビニル酢酸／無水マレイン酸コポリマー、

【００２７】

（ｄ）無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに代えた上記２つのコポリマー、

（ｅ）エチレン／メタクリル酸コポリマーおよびその塩、

（ｆ）アミンとの反応座を有する化合物がグラフトされたポリエチレン、ポリプロピレンまたはエチレン／プロピレンコポリマーで、単一のアミン末端基を有するポリアミドまたはポリアミドオリゴマーと縮合されたもの。

【００２８】

これらの化合物はフランス国特許第2291225号および欧州特許第342066号に記載されており、その内容は本出願の一部をなす。

内層のマトリクスを形成するポリアミドの量は、５～５０部のポリオレフィンに対して、５０～９５部にすることができる。

相溶化剤の量は、ポリオレフィンがポリアミドマトリクス中にノジュール（結節）状に分散するのに十分な量であり、ポリオレフィンの２０重量％以下に相当する。一般的な溶融混合方法（二軸スクリュー、バス（Buss）、単軸スクリュー押出し機）を用いてポリアミド、ポリオレフィンおよび必要に応じて用いられる相溶化剤を混合し、内層のポリマーを製造する。

【００２９】

層１または１ａのポリアミド／ポリオレフィン混合物は可塑化されていてもよく、必要な場合には、この層を静電性または導電性にするためのカーボンブラック等の充填剤を含むことができる。

本発明の好ましい実施例では、層１または１ａのポリアミドの量をポリアミド／ポリオレフィン混合物１００重量部に対して５０～７５重量部にする。

【００３０】

【実施例】
以下、ポリアミド／ポリオレフィン混合物の好ましい実施例を説明するが、この混合物は必要に応じて導電性ブラックと一緒に用いることができ、および／または、導電性ブラックを含む内層との接着性を良くするこめに導電性ブラック無しで用いることができる。
本発明の第１の好ましい実施例では、ポリオレフィンが(i)高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）と、(ii)ポリエチレン（Ｃ１）とエラストマー、超低密度ポリエチレンおよびエチレンコポリマーの中から選択されるポリマー（Ｃ２）との混合物からなり、（Ｃ１）+（Ｃ２）の混合物に不飽和カルボン酸が共グラフト化されている。
本発明の第２の好ましい実施例では、ポリオレフィンが(i)ポリプロピレンと、(ii)ポリアミド（Ｃ４）とグラフト化または共重合されたプロピレンと不飽和モノマーＸとのコポリマー（Ｃ３）との反応で得られるポリオレフィンとからなる。
本発明の第３の好ましい実施例では、ポリオレフィンが(i)ＬＬＤＰＥ，ＶＬＤＰＥまたはメタロセンタイプのポリエチレンと(ii)エチレンアルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマーとからなる。
【００３１】
第１実施例の比率（重量％）は以下であるのが有利である：
ポリアミド　６０～７０％、
（Ｃ１）と（Ｃ２）の共グラフト化混合物　５～１５％、
残部は高密度ポリエチレンである。
高密度ポリエチレンは密度が０．９４０～０．９６５で、ＭＦＩが０．１～５ｇ/１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ）であるのが有利である。
【００３２】
ポリエチレン（Ｃ１）は前記ポリエチレンの中から選択できる。（Ｃ１）は密度が０．９４０～０．９６５の高密度ポリエチレン(ＨＤＰＥ)であるのが有利である。（Ｃ１）のＭＦＩは０．１～３ｇ／１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ）である。
コポリマー（Ｃ２）は例えばエチレン／プロピレンエラストマー(ＥＰＲ)またはエチレン／プロピレン／ジエンエラストマー(ＥＰＤＭ)にすることができる。（Ｃ２）を超低密度のポリエチレン(ＶＬＤＰＥ)、例えばエチレンのホモポリマーまたはエチレンとα－オレフィンとのコポリマーにすることもできる。（Ｃ２）はエチレンと、(i)不飽和カルボン酸、その塩およびエステル、(ii)飽和カルボン酸のビニルエステル、(iii)不飽和ジカルボン酸、その塩、エステル、半エステルおよび無水物の中から選択される少なくとも一種とのコポリマーでもよい。（Ｃ２）はＥＰＲであるのが有利である。
４０～５重量部の（Ｃ２）に対して６０～９５重量部の（Ｃ１）を用いるのが有利である。
【００３３】
（Ｃ１）と（Ｃ２）の混合物に不飽和カルボン酸をグラフトする。すなわち、（Ｃ１）と（Ｃ２）に共グラフトする。不飽和カルボン酸の官能性誘導体を用いても本発明から逸脱するものではない。不飽和カルボン酸は２～２０個の炭素原子を含む例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸が挙げられる。これらの酸の官能性誘導体には例えば不飽和カルボン酸の無水物、エステル誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体および金属塩（アルカリ金属塩等）がある。
【００３４】
特に好ましいグラフトモノマーは４～１０個の炭素原子を有する不飽和ジカルボン酸とその誘導体、特にその無水物である。これらのグラフトモノマーは例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリル琥珀酸、４－シクロヘキシ‐１，２－ジカルボン酸、４－メチル－４－シクロヘキシ‐１，２－ジカルボン酸、ビシクロ(２，２，１)ヘプト‐５－エン‐２，３－ジカルボン酸、ｘ－メチルビシクロ(２，２，１)ヘプト‐５－エン‐２，３－ジカルボン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリル琥珀酸、4-シクロヘキシン－１，２－ジカルボン酸、４－メチレン－４－シクロヘキシン－１，２－ジカルボン酸、ビシクロ(２，２，１)ヘプト‐５－エン－２，３－ジカルボン酸お

よびｘ－メチルビシクロ(２，２，１)ヘプト‐５－エン－２，３－ジカルボン酸から成る。無水マレイン酸を用いるのが有利である。

【００３５】

（Ｃ１）と（Ｃ２）の混合物には種々の方法でグラフトモノマーをグラフトさせることができる。例えばポリマー（Ｃ１）と（Ｃ２）を，ラジカル発生剤を含む（または含まない）溶媒の存在下または不存在下で約１５０℃から３００℃の高温度に加熱してグラフトすることができる。

前記方法で得られるグラフト化された（Ｃ１）と（Ｃ２）との混合物では、グラフトモノマーの量を適当に選択できるが、好ましくはグラフトされた（Ｃ１）と（Ｃ２）の重量に対して０．０１～１０％、好ましくは６００ppm～２％にする。グラフト化モノマーの量は琥珀酸基をＦＴＩＲ分光分析法で定量して求めることができる。共グラフトされた（Ｃ１）と（Ｃ２）との混合物のＭＦＩは５～３０ｇ／１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ）、好ましくは１３～２０ｇ／１０分である。

【００３６】

共グラフトされた（Ｃ１）と（Ｃ２）の混合物はMFI_{10}／MFI_2比が１８．５以上であるのが有利である（MFI_{10}は１０kg荷重下、１９０℃での流れ指数である、MFI_2は２．１６kg荷重下での流れ指数である）。共グラフト化した（Ｃ１）と（Ｃ２）のポリマー混合物のMFI_{20}は２４以下であるのが有利である（MFI_{20}は１９０℃、２１．６kg荷重下での流れ指数である）。

【００３７】

本発明の２番目の実施例では下記比率（重量％）が有利である：

ポリアミド　６０～７０％、

ポリプロピレン　６０～７０％、

ポリアミド（Ｃ４）と、グラフトまたは共重したプロピレンと不飽和モノマーＸとのコポリマー（Ｃ３）との反応で得られるポリオレフィン　３～１０％。

ポリプロピレンのＭＦＩは０．５g/１０分以下（２３０℃、２．１６kg）、好ましくは０．１～０．５g/１０分であるのが有利である。この化合物は欧州特許第647681号に記載されている。

【００３８】

以下、本発明の第２の実施例のグラフト化物を説明する。

先ず（Ｃ３）を作る。この（Ｃ３）はプロピレンと不飽和モノマーＸとのコポリマーまたは不飽和モノマーＸをグラフトしたポリプロピレンにすることができる。Ｘはプロピレンと共重合できるか、ポリプロピレンにグラフトでき、ポリアミドと反応可能な官能基（この官能基は例えばカルボン酸、ジカルボン酸無水物またはエポキシド等にすることができる）を有する任意の不飽和モノマーである。モノマーＸの例としては（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸およびグリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和エポキシドが挙げられる。無水マレイン酸を用いるのが有利である。グラフトされたポリプロピレンではポリプロピレンのホモポリマーまたは主成分がプロピレンであるエチレン－プロピレンコポリマー等のコポリマーにＸをグラフトすることができる。（Ｃ３)ではＸがグラフトされているのが有利である。グラフト操作自体は公知のものである。

【００３９】

(Ｃ４)はポリアミドまたはポリアミドオリゴマーにすることができる。ポリアミドオリゴマーは欧州特許第342,066号およびフランス国特許第2,291,225号に記載されている。ポリアミド（またはオリゴマー）（Ｃ４）は上記モノマーの縮合生成物である。ポリアミド混合物を用いることもできる。ＰＡ－６、ＰＡ－１１、ＰＡ－１２、ＰＡ－６単位とＰＡ－１２単位とのコポリアミド(ＰＡ－６／１２)およびカプロラクタム、ヘキサメチレンジアミンおよびアジピン酸（ＰＡ－６／６，６）をベースとするコポリアミドを用いるのが有利である。ポリアミドまたはオリゴマー(Ｃ４)は酸、アミンまたはモノアミン末端基を含むことができる。ポリアミドがモノアミン末端基を有するようにするには下記の連鎖制限剤を用いればよい：

【００４０】
R_1－ＮＨ－R_2
(ここで、R_1は水素または２０個以下の炭素原子を含む線形または分岐したアルキル基であり、R_2は２０個以下の炭素原子を含む線形または分岐したアルキルまたはアルケニル基、飽和または不飽和脂環基、芳香基またはこれらを組み合わせた基である)。この連鎖制限剤は例えばラウリルアミンまたはオレイルアミンにすることができる。
(Ｃ４)はＰＡ－６、ＰＡ－１１またはＰＡ－１２にするのが好ましい。（Ｃ３+Ｃ４）の（Ｃ４）の重量比は０．１～６０重量％であるのが好ましい。(Ｃ３)と(Ｃ４)との反応は溶融状態で行うのが好ましく、例えば(Ｃ３)と(Ｃ４)を押出し機で一般に２３０～２５０℃の温度で混合して反応させることができる。溶融材料の押出し機中の平均滞留時間は１０秒～３分、好ましくは１～２分にする。
【００４１】
第３の実施例では下記比率（重量％）が有利である：
ポリアミド　６０～７０％、
エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマー　５～１５％、
残部はＬＬＤＰＥ、ＶＬＤＰＥまたはメタロセンタイプのポリエチレン（ポリエチレンの密度は０．８７０～０．９２５、ＭＦＩは０．１～５／１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ）であるのが有利である）。
【００４２】
エチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマーは０．２～１０重量％の無水マレイン酸と、４０重量％以下、好ましくは５～４０重量％のアルキル（メタ）アクリレートとを含むのが有利である。ＭＦＩは２～１００／１０分（１９０℃、２．１６ｋｇ）である。「アルキル(メタ)アクリレート」はC_1～C_8のアルキルメタクリレートおよびアクリレートを示し、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートの中から選択することができる。
融点は８０～１２０℃である。このコポリマーは市販されている。これらのコポリマーは２００～２５００バールの圧力でラジカル重合で製造される。
【００４３】
例えば下記混合物(重量％)を用いることができる：
１）
ＰＡ－６　５５～７０％、
無水マレイン酸がグラフトされ、モノアミン化カプロラクタムオリゴマーと縮合されたプロピレンを主として含むエチレン／プロピレンコポリマー　５～１５％、
残部は１００％のポリプロピレン。
【００４４】
２）
ＰＡ－６　５５～７０％、
少なくとも１種のエチレンと(i)不飽和カルボン酸のアルキル(メタ)アクリレートまたはビニルエステルおよび(ii)不飽和無水カルボン酸または不飽和エポキシド（グラフトまたは共重合されている）のコポリマー　５～１５％、
残部はポリエチレン。
【００４５】
３）
ＰＡ－６　５５～７０％、
無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートがグラフトされたポリエチレンまたはエチレンとα－オレフィンとのコポリマー　５～１５％、
残部は高密度ポリエチレン。
【００４６】

ＥＶＯＨコポリマーからなる層（２ａ）は、ＥＶＯＨまたはＥＶＯＨをベースとする混合物で構成できる。ＥＶＯＨは鹸化エチレン／酢酸ビニルコポリマーともよばれる。本発明で使用される鹸化エチレン／酢酸ビニルコポリマーはエチレン含有量が２０～７０モル％、好ましくは２５～７０モル％であるコポリマーであり、酢酸ビニル成分の鹸化度が９５モル％以上のコポリマーである。エチレン含有量が２０モル％未満では湿分が高い条件下で所望の高いバリヤ性が得られず、また、エチレン含有量が７０モル％を越えてもバリヤ特性が低下する。鹸化度すなわち加水分解度が９５モル％未満ではバリヤ特性が犠牲にされる。

【００４７】

「バリヤ特性」とは気体および液体、自動車用ガソリンの場合には特に酸素に対する不浸透性を意味する。

上記の鹸化コポリマーの溶融流動指数は０．５～１００ ｇ／１０分であるのが好ましい。このＭＦＩは５～３０ ｇ／１０分（２３０℃／２．１６ｋｇ）であるのが好ましい。「ＭＦＩ」は「溶融流れ指数」の略語である。

【００４８】

上記の鹸化コポリマーは他のコモノマ成分を少量含むことができる。コモノマ成分としてはα－オレフィン、例えばプロピレン、イソブテン、α－オクテン、α－ドデセン、α－オクタデセン等、不飽和カルボン酸またはその塩、部分的アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、上記の酸の無水物、不飽和スルホン酸とその塩を挙げることができる。

ＥＶＯＨをベースにした混合物はＥＶＯＨがマトリクスを構成するものであり、ＥＶＯＨが混合物の重量の少なくとも４０％、好ましくは少なくとも５０％であるものである。混合物の他の成分はポリオレフィン、ポリアミド、さらには機能性高分子から選択することができる。

【００４９】

ＥＶＯＨをベースにした混合物の最初の例としては下記組成物（重量組成）を挙げることができる：

１）　５５～９９．５部のＥＶＯＨコポリマー、

２）　０．５～４５部のポリプロピレンおよび相溶化剤（相溶化剤の量に対するポリプロピレンの量の比率は１～５）。

【００５０】

ＥＶＯＨのＭＦＩに対するポリプロピレンのＭＦＩの比は５以上、好ましくは５～２５であるのが好ましい。ポリプロピレンのＭＦＩは０．５～３（g／10分、２３０℃、２．１６kg）であるのが好ましい。好ましい実施例では相溶化剤はグラフトされたポリアミドを担持するポリエチレンであり、これは（ｉ）エチレンとグラフトまたは共重合された不飽和モノマーＸとのコポリマーと（ii）ポリアミドとの反応で得られる。エチレンとグラフトまたは共重合された不飽和モノマーＸとのコポリマーはエチレン／無水マレイン酸コポリマーおよびエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマーから選択することができる。無水マレイン酸は０．２～１０重量％、アルキル（メタ）アクリレートは０～４０重量％にする。他の有利な実施例では、相溶化剤は(i)グラフトまたは共重合された不飽和のモノマーＸを有するプロピレンのホモポリマーまたはプロピレンのコポリマーと（ii）ポリアミドとの反応で得られるグラフトしたポリアミドを有するポリプロピレンである。Ｘはグラフトされるのが好ましい。このモノマーＸは不飽和カルボン酸の無水物、例えば無水マレイン酸であるのが好ましい。

【００５１】

ＥＶＯＨをベースにした混合物の第２の例としては下記の組成物を挙げることができる：

１）　５０～９８重量％のＥＶＯＨコポリマー、

２）　１～５０重量％のポリエチレン、

３）　１～１５重量％の相溶化剤（ＬＬＤＰＥまたはメタロセンポリエチレンと、エラストマー、超低密度ポリエチレンおよびメタロセンポリエチレンの中から選択されるポリマ

ーとの混合物で、この混合物には不飽和カルボン酸またはその官能誘導体が共グラフトされている）
相溶化剤はＭＦＩ$_{10}$／ＭＦＩ$_{2}$の比が５～２０となるものが好ましい。ＭＦＩ$_{2}$はＡＳＴＭ　Ｄ１２３８２従って２．１６ｋｇの荷重で、１９０℃で測定したメルトフローインデックスであり、ＭＦＩ$_{10}$はＡＳＴＭ　Ｄ１２３８に従って１０ｋｇの荷重で、１９０℃で測定したメルトフローインデックスである。
【００５２】
ＥＶＯＨをベースにした本発明の混合物の第３の例としては下記の組成物を挙げることができる：
１）　５０～９８重量％のＥＶＯＨコポリマー、
２）　１～５０重量％のエチレン／アルキル（メタ）アクリレートコポリマー、３）　１～１５重量％の相溶化剤（（ｉ）エチレンコポリマーと（ii）不飽和のモノマーＸがグラフトまたは共重合されたコポリアミドとの反応で得られる）
不飽和のモノマーＸがグラフトまたは共重合されたコポリアミドは、不飽和モノマーＸが共重合されたもの、すなわち、エチレン／無水マレイン酸コポリマーまたはエチレン／アルキル（メタ）アクリレート／無水マレイン酸コポリマーであるのが好ましい。これらのコポリマーは０．２～１０重量％の無水マレイン酸と、０～４０重量％のアルキル（メタ）アクリレートを含むのが好ましい。
【００５３】
ポリアミドＰ３からなる層（３）で、「ポリアミド」とは、本発明では脂肪族単位および／または脂環式単位および／または芳香族単位を含むポリアミドまたはＰＡを示す。
ポリアミド－１１またはポリアミド－１２を用いるのが有利である。外層のポリアミドはｎ－ブチルベンゼンスルホンアミド（ＢＢＳＡ）およびポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含むポリマー等の標準的な可塑剤で可塑化するのが有利である。これらのブロックはカルボン酸末端基を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオールまたはポリエーテルジアミン、或いはこれらのポリエーテルの混合物との縮合で得られる。この外層には抗酸化剤とカーボンブラック等の一般的充填剤を含むことができる。外層に添加できるポリアミドブロックおよびポリエーテルブロックタイプの可塑剤はフランス国特許第94/14521号に記載されている。
【００５４】
ＰＡ－６／１２コポリアミドの混合物からなる層（２）では、一方がＰＡ－１２よりＰＡ－６の重量が大きく、もう一方がＰＡ－６よりＰＡ－１２の重量が大きい。ＰＡ－６／１２コポリアミドはカプロラクタムとラウリルラクタムとの縮合から得られる。「６」がカプロラクタム由来の単位を示し、「１２」がラウリルラクタム由来の単位を示すことは理解出きよう。カプロラクタムをアミノカプロン酸と完全に、または部分的に置換しても本発明の範囲を逸脱するものではないし、同様にラウリルラクタムをアミノドデカン酸することもできる。６対１２の比率を保っていれば、これらのコポリアミドに他の単位を含むことができる。
【００５５】
ＰＡ－６を多く含むコポリアミドはＰＡ－６を５２～９０重量％、ＰＡ－１２を４８～１０重量％含むのが有利である。ＰＡ－６を多く含むコポリアミドはＰＡ－６を５５～９０重量％、ＰＡ－１２を４５～１０重量％含むのが好ましい。さらに、ＰＡ－６を多く含むコポリアミドはＰＡ－６を５５～７０重量％、ＰＡ－１２を４５～３０重量％含むのが好ましい。
【００５６】
ＰＡ－１２を多く含むコポリアミドはＰＡ－１２を５２～９０重量％、ＰＡ－６を４８～１０重量％含むのが有利である。ＰＡ－１２を多く含むコポリアミドはＰＡ－１２を５５～９０重量％、ＰＡ－６を４５～１０重量％含むのが好ましい。さらに、ＰＡ－１２を多く含むコポリアミドはＰＡ－１２を５５～７０重量％、ＰＡ－６を４５～３０重量％含むのが好ましい。

【００５７】
ＰＡ－６を多く含むコポリアミドとＰＡ－１２を多く含むコポリアミドの比率は４０／６０～６０／４０、好ましくは５０／５０にすることができる。
これらのコポリアミド混合物には、ＰＡ－６および１２を多く含む１００部のコポリアミドに対し３０重量部以下の他のグラフト化ポリオレフィンまたはコポリアミドを含むことができる。
【００５８】
これらのコポリアミドは溶融点（ＤＩＮ　５３７３６Ｂ規格）が６０～２００℃、比溶融粘度が１．３～２．２（ＤＩＮ　５３７２７；ｍ－クレゾール溶媒、０．５ｇ／１００ｍｌの密度、２５℃の温度、ウッベローデ粘度計）である。これらの溶融時のレオロジーは隣接する層の材料と類似しているのが好ましい。これらのコポリアミドは標準的なポリアミドの製造方法で製造される。これらの方法は下記文献に記載されている：
【００５９】
【特許文献９】
米国特許第４，４２４，８６４号明細書
【特許文献１０】
米国特許第４，４８３，９７５号明細書
【特許文献１１】
米国特許第４，７７４，１３９号明細書
【特許文献１２】
米国特許第５，４５９，２３０号明細書
【特許文献１３】
米国特許第５，４８９，６６７号明細書
【特許文献１４】
米国特許第５，７５０，２３２号明細書
【特許文献１５】
米国特許第５，２５４，６４１号明細書
【００６０】
本発明はさらに、層（１）または（１ａ）が管の内側にある構造の管に関するものである。本発明の管は共押出しによって製造できる。
本発明の管は自動車のタンクからエンジンまでガソリンを輸送するためのものであり、外径が６～１２ｍｍ、厚さは一般に０．８ｍｍ～２ｍｍである。層１の厚さは一般に少なくとも５０μｍ、好ましくは１００～５００μｍである。
導電性カーボンブラックが充填された層１ａの厚さは一般に２５～３００μｍ、好ましくは５０～１５０μｍである。
コポリアミド混合物の層２の厚さは一般に少なくとも１０μｍ、好ましくは２０～１００μｍである。
ＥＶＯＨ層２ａの厚さは１０～２００μｍである。
層３の厚さは一般に少なくとも３００μｍ、好ましくは４００～８００μｍである。
この多層管は、直径が一定の円筒形または波形することができる。
一般に、この多層管にゴム製の保護シースを付けて管をエンジンの熱から保護することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
C08L77/00-77/12