

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 1/08

B29C 47/06 C08L 33/24

C08L 77/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01143356.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187185C

[22] 申请日 2001.12.20 [21] 申请号 01143356.6

[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] DE [31] 10064334.5

[71] 专利权人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 H·里斯 G·施米茨 H·海格

审查员 齐 健

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 钟守期

权利要求书 5 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 具有两层或更多层的聚酰胺复合材料

[57] 摘要

一种具有两层或更多层的复合材料，它包含下列层：I. 由包含下列组分的模塑组合物构成的层 I：
a) 0~80 重量份选自 PA6、PA66、PA6/66 及其混合物的聚酰胺，b) 0~100 重量份聚胺-聚酰胺共聚物，以及 c) 0~80 重量份选自 PA11、PA12、PA612、PA1012、PA1212 及其混合物的聚酰胺，其中组分 a)、b) 和 c) 的重量份之和是 100，并且其中另外，在组分 a) 与 b) 的总体内，至少 20 重量份由衍生自内酰胺和/或六亚甲基二胺/己二酸组合的单体单元构成，以及在组分 b) 与 c) 的总体内，至少 20 重量份由衍生自 ω -氨基十一烷酸、月桂内酰胺、六亚甲基二胺/1, 12-十二烷二酸组合、1, 10-癸二胺/1, 12-十二烷二酸组合和/或 1, 12-十二烷二胺/1, 12-十二烷二酸组合的单体单元构成，具有良好层间粘附。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 多层复合材料，它包含下列层：

I. 包含下列组份的模塑组合物构成的层 I

a) 0~80 重量份的聚酰胺，

5 选自 PA6, PA66, PA6/66 及其混合物，

c) 0~80 重量份的聚酰胺，选自 PA11, PA12, PA612,

PA1012, PA1212 及其混合物，

其特征在于，通过从基团中选择的措施改善了该层的粘合性，

A. 同时存在下述组份：

10 b) 0.5~100 重量份的聚胺-聚酰胺共聚物，采用下列单体制备，

α) 以聚胺-聚酰胺共聚物为基准 0.5~25 重量%具有至少 4 个氮原子和数均摩尔质量 M_n 至少是 146g/mol 的聚胺，

15 β) 选自内酰胺、 ω -氨基酸和/或二胺与二羧酸的等摩尔组合的聚酰胺构成单体，

B. 聚酰胺共混物的固相后缩合，和

C. 按照 a) 和 c) 通过添加活性化合物结合组份，

其中，a), c) 和必要时的 b) 组份的重量份之和为 100，并且其中附加地

20 -在组份 a) 和 b) 的总体内，至少 20 重量份由衍生自己内酰胺和/或六亚甲基二胺/己二酸组合的单体单元构成，和

-在组分 b) 和 c) 的总体内，至少 20 重量份由衍生自 ω -胺基十一烷酸，月桂内酰胺，六亚甲基二胺/1,12-十二烷二酸组合，1,10-癸二胺/1,12-十二烷二酸组合和/或 1,12-十二烷二胺/1,12-十二烷二酸组

25 合的单体单元构成。

2. 按照权利要求 1 所述的多层复合材料，

其特征在于，I 层的模塑组合物包含：

-至少 0.5 重量份 a) 组分和/或

-至少 0.5 重量份 c) 组分。

30 3. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，

其中

层 I 的模塑组合物包含：

- 至少 10 重量份组分 a)
和/或
-至少 2 重量份组分 b)
和/或
- 5 -至少 10 重量份组分 c)。
4. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
层I的模塑组合物包含：
-至少 20 重量份组分 a)
10 和/或
-至少 5 重量份组分 b)
和/或
-至少 20 重量份组分 c)。
5. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
15 其中
层I的模塑组合物包含：
-至少 30 重量份组分 a)
和/或
-至少 10 重量份组分 b)
20 和/或
-至少 30 重量份组分 c)。
6. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
层I的模塑组合物包含：
25 -最多 70 重量份组分 a)
或
-最多 80 重量份组分 b)
或
-最多 70 重量份组分 c)。
30 7. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
层I的模塑组合物包含：

- 最多 60 重量份组分 a)
或
-最多 60 重量份组分 b)
或
5 -最多 60 重量份组分 c)。
8. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
层I的模塑组合物具有不超过 40 重量份组分 b)。
9. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
10 其中
聚胺-聚酰胺共聚物是采用 1~20 wt%聚胺制备的。
10. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
聚胺-聚酰胺共聚物是采用 1.5~16 wt%聚胺制备的。
- 15 11. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
聚胺包含至少 8 个氮原子。
12. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
20 聚胺包含至少 11 个氮原子。
13. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
聚胺的数均摩尔质量 M_n 至少是 500 g/mol。
14. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
25 其中
聚胺的数均摩尔质量 M_n 至少是 800 g/mol。
15. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中
聚胺-聚酰胺共聚物中的氨基基团浓度介于 100~2 500
30 mmol/kg。
16. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料,
其中

- 层I的模塑组合物包含由组分 a) 和 c) 生成的嵌段共聚物。
17. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
该复合材料包含至少 1 个由基于 PA11、PA12、PA612、PA1012 和
5 /或 PA1212 的模塑组合物构成的层II。
18. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
该复合材料包含至少 1 个由基于 PA6、PA66 和/或 PA6/66 的模塑
组合物构成的层III。
- 10 19. 权利要求 18 的具有两层或更多层的复合材料，
其中
该复合材料的层顺序是I/III。
20. 权利要求 17 或 18 的具有两层或更多层的复合材料，
其中
15 该复合材料的层顺序是II/I/III。
21. 权利要求 17 或 18 的具有两层或更多层的复合材料，
其中
该复合材料具有对称层结构，其层顺序或者是II/I/II，或者是
II/I/III/I/II。
- 20 22. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
该复合材料还包含回用料层。
23. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
25 每一种模塑组合物包含不超过 50 wt%添加剂。
24. 权利要求 16 ~ 22 中任何一项的具有两层或更多层的复合材
料，
其中
层II是外层。
- 30 25. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
有一层被赋予了导电性。

26. 权利要求 1~24 中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
还有一个与最内层相邻的附加导电层。
27. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
5 其中
该复合材料是管材。
28. 权利要求 27 的具有两层或更多层的复合材料，
其中
复合材料的某些区域或全部是带波纹的。
- 10 29. 权利要求 1~26 中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
复合材料是中空制品。
30. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
15 还有一个与最外层相邻的弹性体层。
31. 权利要求 1~28 和 30 中任何一项的具有两层或更多层的复合
材料，
其中
复合材料是燃料管系、刹车油管系、冷却剂管系、传压流体管系、
20 燃料泵管系、空调机管系或蒸汽管线。
32. 权利要求 29 或 30 的具有两层或更多层的复合材料，
其中
复合材料是容器，尤其是燃料容器，或是装灌管，特别是用于罐
的装灌管。
- 25 33. 权利要求 1~24 中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
复合材料是薄膜。
34. 以上权利要求中任何一项的具有两层或更多层的复合材料，
其中
30 复合材料是采用多组分注塑、复合挤出或复合挤出吹塑生产的。

具有两层或更多层的聚酰胺复合材料

技术领域

5 本发明涉及具有两层或更多层并包含由特定聚酰胺共混物制备的层的复合材料。

背景技术

在具有两层或更多层的复合材料，例如在机动车中用作输送液体或气体的管子之类复合材料的发展中，所使用的模塑组合物必须具有足以耐受被引导流体化学腐蚀的能力，并且它们还必须满足对它们的所有机械要求，即便经过长时间暴露于燃料、油或热之后。实践中在这10 这方面已证明能胜任的模塑组合物是基于聚酰胺的复合材料。然而，具有两层或更多层的复合材料不仅要承受由被输送流体产生的各种作用，而且要承受外部作用。此类作用的例子，在机动车底盘区域铺设的管子的情况下，是大气潮湿、喷水、各种道路盐、底盘保护、各种15 润滑油和油类等的作用。鉴于这样的原因，可用于此种类型管子的唯一材料就是基于 PA11、PA12、PA612、PA1012 或 PA1212 的聚酰胺模塑组合物。虽然诸如 PA6、PA66 或 PA6/66 之类的其他聚酰胺能承受被输送流体的作用并且成本低廉，但它们的冲击强度比较低并且吸20 水性高，从而导致溶胀，因此会发生不可接受的尺寸变化。另外，PA6 不足以耐受氯化锌。因此，至少外层不能用此类聚酰胺制作。

DE 40 06 870 C1 描述一种旨在用作机动车的燃料管材。它由至少3个分别用至少2种不同但彼此相容的聚酰胺制作的层构成。该说明书披露，不同的聚酰胺对每种燃料组分具有不同的扩散曲线，因此25 不同聚酰胺层合在一起可减少总燃料渗透。

DE-40 06 870 C1 强调，PA66 与 PA11 或 PA12 之间的相容性将足以保证由此种类型的层构成的管系不会观察到出现脱层。但当重复这一研究工作时，并未证实这一结论。相反，却发现当有2个复合挤出层，其中一个层由 PA11、PA12、PA612、PA1012 或 PA1212 构成，而30 另一个层由 PA6、PA66 或 PA6/66 构成时，这些层彼此间或者根本不粘附或者粘附牢度远不足以保证复合材料长期不脱层。

EP-A-0 731 308 认识到由不同聚酰胺制作的层与层之间缺乏粘

附力的问题。文中举例说明一种具有2或更多层的挤出管，其中外层由PA11模塑组合物制成，而内层主要由PA6构成，层与层之间用聚烯烃为基础的增粘剂粘合在一起。

然而，汽车工业有时要求较高温度下的高稳定性。这就排除了包括聚烯烃层的任何解决方案，因为这样的层耐热性过低。

还发现，长期接触含醇燃料，特别是在热的存在下，官能化聚烯烃与聚酰胺之间的层间粘附力将迅速降低，最终该粘附力将降低到工业不可接受的数值。造成这一现象的原因据认为是醇解或水解反应。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种具有两层或更多层并且基于聚酰胺的复合材料，其所有层均具有足够耐热性。

另一目的是，在具有两层或更多层的复合材料中，不用聚烯烃层作为增粘剂，将成本比较低的聚酰胺制成的层与一种机械性能特别好、吸水性低并且对环境影响不敏感的聚酰胺制成的层结合在一起。

另一个目的是，在具有两层或更多层、基于聚酰胺的复合材料中，结合2种聚酰胺层，每层对溶剂或燃料混合物不同组分具有不同阻挡作用，其中这些聚酰胺层应借助适当增粘剂达到彼此间牢固的粘合。

最后，本发明提供一种具有两层或更多层的以聚酰胺为基础的复合材料，其中层与层之间的粘附即便在热存在下长时间接触含醇或含水介质后仍基本上保持不变。

这些目的是通过一种具有两层或更多层的复合材料达到的，它包含下列层：

I. 由包含下列组分的模塑组合物构成的层I：

a) 0~80重量份选自PA6、PA66、PA6/66及其混合物的聚酰胺，

b) 0~100重量份聚胺-聚酰胺共聚物，以及

c) 0~80重量份选自PA11、PA12、PA612、PA1012、PA1212及其混合物的聚酰胺，

其中组分a)、b)和c)的重量份之和是100，并且其中另外，

-在组分a)与b)的总体内，至少20重量份由衍生自己内酰胺和/或六亚甲基二胺/己二酸组合的单体单元构成，以及

-在组分b)与c)的总体内，至少20重量份由衍生自 ω -氨基十一

烷酸、月桂内酰胺、六亚甲基二胺/1,12-十二烷二酸组合、1,10-癸二胺/1,12-十二烷二酸组合和/或1,12-十二烷二胺/1,12-十二烷二酸组合的单体单元构成。

5 层I的模塑组合物优选包含至少0.5重量份，尤其优选至少10重量份，特别优选至少20重量份，更特别优选至少30重量份组分a)，而上限优选为70重量份，尤其优选60重量份。

层I的模塑组合物优选包含至少0.5重量份，尤其优选至少2重量份，特别优选至少5重量份，更特别优选至少10重量份组分b)，而上限优选为80重量份，尤其优选60重量份，特别优选40重量份。
10 本发明还提供相应的模塑组合物。

层I的模塑组合物优选包含至少0.5重量份，尤其优选至少10重量份，特别优选至少20重量份，更特别优选至少30重量份组分c)，而上限优选为70重量份，尤其优选60重量份。

15 在优选的第一实施方案中，该具有两层或更多层的复合材料包含，除了层I之外，至少：

II. 由选自PA11、PA12、PA612、PA1012和/或PA1212的模塑组合物构成的层II。

在优选的第二实施方案中，与层I相邻的还有以下的层：

20 III. 由基于PA6、PA66和/或PA6/66的模塑组合物构成的层III，复合材料中的层顺序是I/III或II/I/III，仅作为例子。在这种情况下，外层优选由I构成，或者在外层与内层之间存在显见不同的情况下由II构成。在优选的第三实施方案中，具有两层或更多层的复合材料具有对称结构以及层顺序II/I/II或II/I/III/I/II，仅作为例子。

25 在第四优选实施方案中，复合材料的至少1层被做成导电的，以便分散流体运动产生的静电荷。这优选是直接接触运动流体的层。

在第五优选实施方案中，有另一个牢固地粘附在复合材料的层上、被做成导电的层。

30 在第六优选实施方案中，具有两层或更多层的复合材料还包含回用料层。在生产本发明复合材料时，不断有废料产生，例如来自挤出装置的开车步骤，或者来自管子挤出吹塑期间或精加工期间的飞边形式。例如在层I与层II之间可能镶嵌着由这些废料构成的回用料层。

上述以及其他实施方案可按任意所需方式彼此组合。在所有这些情况中，各层之间均达到牢固粘附。另外，需要的话，具有2或更多层的复合材料还包含在这里没有明确列出的其他层，例如具有对气体或对燃料组分阻挡作用、不一定由聚酰胺构成的层。合适的阻挡层乃属于现有技术。

在最简单的情况中，层I是由组分a)与c)组成的共混物。鉴于这2种聚合物彼此基本上不相容，因此其共混物在形成物理混合物的传统加工温度制备，只能在比较窄的组成范围内提供充分相容化的效果。要获得较好的结果，可在允许这2种聚酰胺在一定程度上通过端基或通过酰胺交换反应生成嵌段共聚物的条件下制备该聚酰胺共混物。为此所需要的温度一般高于250℃，优选高于280℃，尤其优选高于300℃，并且合适的话要求存在催化剂，例如次磷酸(hypophosphorous acid)、二丁基锡氧化物、三苯基磷或磷酸。也可从首先在传统加工条件下制备聚酰胺共混物开始，然后令其在聚酰胺制备通常采用的条件下进行固相后缩合，期间温度一般介于140℃~结晶熔点 T_m 以下约5K，优选在介于150℃~ T_m 以下约10K，采用的反应时间介于2~48h，优选4~36h，尤其优选6~24h。尤其有利的是，一种聚酰胺含有过量氨端基，而另一种聚酰胺含有过量羧端基。最后，组分a)与c)也可通过加入活性化合物连接，该活性化合物优选将聚酰胺端基彼此相连，例如是双噁唑啉、双碳化二亚胺、双马来酰亚胺、双酐、二异氰酸酯，或者具有3或更多个官能团的对应化合物。

另一种使组分a)与c)彼此相容的途径是加入有效数量组分b)。

下面给出每种组分的细节。

PA6通过己内酰胺的开环聚合制备。

PA66通过六亚甲基二胺与己二酸的缩聚制备。恰如PA6一样，有各种各样的市售品级可供使用。

PA6/66是一种基于单体己内酰胺、六亚甲基二胺和己二酸的共缩聚物。

聚胺-聚酰胺共聚物采用下列单体来制备：

a)以聚胺-聚酰胺共聚物为基准0.5~25wt%，优选1~20wt%，尤其优选1.5~16wt%聚胺，具有至少4个，优选至少8个，尤其优

选至少 11 个氮原子, 其数均摩尔质量 M_n 至少是 146 g/mol, 优选至少 500 g/mol, 尤其优选至少 800 g/mol, 以及

b) 选自内酰胺、 ω -氨基羧酸和/或二胺与二羧酸的等摩尔组合的成聚酰胺单体。

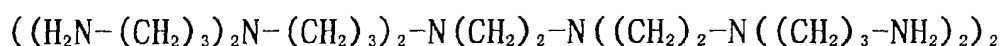
- 5 在一种优选实施方案中, 聚胺-聚酰胺共聚物中的氨基基团浓度介于 100 ~ 2 500 mmol/kg.

可用作聚胺的物质类别例子是:

- 聚乙烯基胺 (《Römpf 化学大全》, 第 9 版, 卷 6, p. 4921, Georg Thieme 出版社, 斯图加特 1992);

- 10 - 由交替聚酮制备的聚胺 (DE-A 196 54 058);

- 枝状体, 例如



(DE-A-196 54 179) 或三(2-氨基乙基)胺、N,N-双(2-氨基乙基)-N',N'-

- 15 6,12-双[2-[双(2-氨基乙基)氨基]乙基]-1,2-乙二胺、3,15-双(2-氨基乙基)-
6,12-双[2-[双(2-氨基乙基)氨基]乙基]-9-[双[2-双(2-氨基乙基)氨基]乙基]氨基]乙基]-3,6,9,12,15-五氮杂十七烷-1,17-二胺 (J. M. Warakowski, 《Chem. Mat.》1992, 4, 1000 ~ 1004);

- 20 - 线型聚乙烯亚胺, 可由 4,5-二氢-1,3-噁唑聚合, 随后水解来制备 (Houben-Weyl, 《有机化学方法》, 卷 E20, pp. 1482 ~ 1487, Georg Thieme 出版社, 斯图加特, 1987);

- 可由氮丙啶聚合获得的支化聚乙烯亚胺 (Houben-Weyl, 《有机化学方法》, 卷 E20, pp. 1482 ~ 1487, Georg Thieme 出版社, 斯图加特, 1987), 通常具有如下氨基分布:

- 25 25 ~ 46% 伯氨基基团,
30 ~ 45% 仲氨基基团, 以及
16 ~ 40% 叔氨基基团。

在优选的情况下, 聚胺的数均摩尔质量 M_n 不大于 20 000 g/mol, 尤其优选不大于 10 000 g/mol, 特别优选不大于 5 000 g/mol.

- 30 可分别用作成聚酰胺单体的内酰胺和 ω -氨基羧酸包含 4 ~ 19 个碳原子, 尤其是 6 ~ 12 个碳原子. 特别优选使用 ϵ -己内酰胺、 ϵ -氨基己酸、 ϵ -内酰胺、 ω -氨基辛酸、月桂内酰胺、 ω -氨基十二烷酸和/或 ω -氨基十一烷酸。

二胺和二羧酸组合的例子是六亚甲基二胺/己二酸、六亚甲基二胺/十二烷二酸、八亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/癸二酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸、十二亚甲基二胺/十二烷二酸以及十二亚甲基二胺/2,6-萘二羧酸。然而,除了这些之外,也可使用任何其他组合,例如十亚甲基二胺/十二烷二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/对苯二甲酸、六亚甲基二胺/己二酸/己内酰胺、十亚甲基二胺/十二烷二酸/ ω -氨基十一烷酸、十亚甲基二胺/十二烷二酸/月桂内酰胺、十亚甲基二胺/对苯二甲酸/月桂内酰胺或十二亚甲基二胺/2,6-萘二羧酸/月桂内酰胺。

10 在一种优选的实施方案中,聚胺-聚酰胺共聚物是通过额外使用选自,以每种情况剩下的全部成聚酰胺单体为基准,0.015~约3 mol%二羧酸和0.01~约1.2 mol%三羧酸的低聚羧酸制备的。当使用等当量组合二胺与二羧酸时,它们的比例计算包括这些各种单体的每一种。若使用二羧酸,优选使用0.03~2.2 mol%,尤其优选0.05~1.5
15 mol%,特别优选0.1~1 mol%,尤其特别是0.15~0.65 mol%。若使用三羧酸,则优选使用0.02~0.9 mol%,尤其优选0.025~0.6 mol%,特别优选0.03~0.4 mol%,更特别优选0.04~0.25 mol%。低聚羧酸的配合使用能明显改善耐溶剂和燃料,尤其是耐水解和醇解。

使用的低聚羧酸可以是任何要求的6~24个碳原子的二-或三羧酸,例如己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、环己烷-1,4-二羧酸、1,3,5-苯三酸和/或偏苯三酸。

希望的话还可使用调节剂,它们是脂族、脂环族、芳族、芳烷基和/或烷芳基-取代的3~50个碳原子单羧酸,例如月桂酸、不饱和脂肪酸、丙烯酸或苯甲酸。这些调节剂的使用可降低氨基基团的浓度而不改变分子形式。该方法还可引入官能团,例如双-或三键等。然而较好的是,该聚胺-聚酰胺共聚物具有相当大比例的氨基基团。共聚物中的氨基基团浓度优选介于150~1500 mmol/kg,尤其优选250~1300 mmol/kg,更尤其优选300~1100 mmol/kg。此处以及下文中,
30 氨基基团不仅是氨基端基而且也是聚胺中可能存在的任何仲或叔胺官能团。

聚胺-聚酰胺共聚物中的聚酰胺部分的组成可在宽范围内变化,

因为与组分 a) 和 c) 的聚酰胺之间的相容性一般是存在的，这显然取决于其他因素。

聚胺-聚酰胺共聚物可采用各种各样方法制备。

一种途径是将成聚酰胺单体和聚胺加在一起，然后分别进行聚合和缩聚。低聚羧酸可在反应开始或反应期间加入。

然而，优选的方法具有 2 个阶段，其中首先，内酰胺在水存在下开环，然后预聚合(替代地，可分别直接采用各自对应的 ω -氨基羧酸，和二胺与二羧酸，并进行预聚合)。第 2 步，计量加入聚胺，并且适当的话，在预聚合期间或以后计量加入可伴随使用的低聚羧酸。然后，在 200~290℃ 的温度降低混合物的压力，并在氨气流中或真空中进行缩聚。

另一种优选的实施方案是聚酰胺水解降解生成预聚物，并同时或随后与聚胺进行反应。所用聚酰胺优选是所含端基差值近似为零的那些，或者，恰当的话，其中伴随使用的低聚羧酸此前已通过缩聚结合进去的那些。然而，该低聚羧酸也可在降解反应开始或期间加入。

这些方法可制备出超高度支化且酸值低于 40 mmol/kg，优选低于 20 mmol/kg，特别优选低于 10 mmol/kg 的聚酰胺。在 200~290℃ 的温度经过短至 1~5 h 的反应时间便达到接近完全的转化。

要求的话，可附加进行持续数小时的真空阶段，作为另一个工艺步骤。该阶段，在 200~290℃ 条件下将至少持续 4 h，优选至少 6 h，尤其优选至少 8 h。经过数小时诱导期以后，将观察到熔体粘度的升高，这可能是由于氨端基彼此之间的反应，导致氨的脱除和链与链彼此连接所致。这可进一步增加分子量，对于挤塑组合物而言这是尤其有利的。

如果不希望在熔体阶段就完成反应，也可实施先有技术的聚胺-聚酰胺共聚物固相后缩合。

PA11 通过 ω -氨基十一烷酸的缩聚制备；而 PA12 则通过月桂内酰胺的开环聚合制取。这 2 种聚合物的各种各样品级均有市售供应。

PA612 按已知方法通过六亚甲基二胺与 1,12-十二烷二酸等当量混合物的缩聚制备。

PA1012 通过 1,10-癸二胺与 1,12-十二烷二酸等当量混合物的缩聚制备；而 PA1212 则按照相同方式由 1,12-癸二胺与 1,12-十二烷二

酸制取。

在这里也可有利地使用不同聚酰胺的混合物，例如，PA12/PA1012 或 PA12/PA1212。此种类型的混合物具有特别高的低温冲击强度。例如，它们描述在 EP-A-0 388 583 中。

5 特别是，倘若用具有两层或更多层的复合材料作为食品或饮料的包装材料，可能有利的是，在层I或层II中使用共聚酰胺，而不是均聚酰胺，以便降低熔点并因此使该层是可热封的。有多种多样合适的共聚单体可供本领域技术人员选用，例如己内酰胺，月桂内酰胺 (laurolactam)，或者 $C_6 \sim C_{12}$ 二胺与 $C_6 \sim C_{12}$ 二羧酸的等摩尔组合。

10 所用聚酰胺模塑组合物可包含不超过约 50 wt% 添加剂，选自冲击改性橡胶和/或传统助剂和添加剂。

用于聚酰胺模塑组合物的冲击改性橡胶乃属先有技术。它们含有从不饱和官能化合物衍生出来的官能团，这些官能化合物可以通过聚合预先结合到主链中或者被接枝到主链上。使用最普遍的是 EPM 橡胶 (乙丙橡胶) 和 EPDM 橡胶 (三元乙丙橡胶)，其上通过自由基途径接枝了马来酞。此种类型的橡胶也可与非官能化聚烯烃如全同立构聚丙烯配合使用，例如描述在 EP-A-0 683 210 中。

20 该模塑组合物还可包含相对少量、为产生特定性能需要的助剂或添加剂。它们的例子是增塑剂、颜料或填料如炭黑、二氧化钛、硫化锌、硅酸盐或碳酸盐，加工助剂如蜡、硬脂酸锌或硬脂酸钙，阻燃剂如氢氧化镁、氢氧化铝或蜜胺氰尿酸酯、玻璃纤维、抗氧剂、紫外稳定剂，还有能赋予产品抗静电性能或导电性的添加剂，例如碳纤维、石墨纤维、不锈钢纤维或导电炉黑 (conductivity black)。

25 在一种可能的实施方案中，模塑组合物包含 1 ~ 25 wt% 增塑剂，尤其优选 2 ~ 20 wt%，特别优选 3 ~ 15 wt%。

增塑剂及其在聚酰胺中的应用是已知的。适用于聚酰胺的增塑剂综述可见诸于 Gächter/Müller, 《塑料添加剂》，C. Hanser 出版社，第 2 版，p. 296。

30 适合作增塑剂的传统化合物的例子是 2 ~ 20 个碳原子的醇组分与对羟基苯甲酸的酯以及 2 ~ 12 个碳原子的胺与芳基磺酸的酰胺，优选苯磺酸的酰胺。

可使用的增塑剂的例子是对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸辛

酯、对羟基苯甲酸异十六烷基酯、N-正辛基甲苯磺酰胺、N-正丁基苯磺酰胺以及N-2-乙基己基苯磺酰胺。

5 本发明具有两层或更多层的本发明复合材料的一种实施方案是管材、装灌管或容器，特别是用于引导或贮存液体或气体的。此种类型管材可以是平直的或波纹式样的，或者可仅仅带有一些波纹管段。波纹管乃属先有技术(例如，US 5 460 771)，因此有关这方面的进一步细节将不再赘述。具有两层或更多层的此种类型复合材料的重要用途是将它们用作燃料管系，作为油罐的装灌管，作为蒸汽管线(例如，
10 输送燃料蒸汽的管系如放空管系)，作为燃料泵管系如冷却剂管系，作为空调机管系，或者作为燃料容器。

本发明具有两层或更多层的复合材料也可以是扁平复合材料，例如薄膜，如食品或饮料的包装薄膜。

当本发明具有两层或更多层的复合材料用于输送或贮存可燃液体、气体或粉尘，例如燃料或燃料蒸汽时，建议复合材料的一个层，
15 或者一种附加的内层做成导电的。这可通过按先有技术的任何一种方法与导电性添加剂进行混炼来实现。可使用的导电添加剂的例子是导电炉黑、金属碎片、金属粉末、金属化玻璃珠、金属化玻璃纤维、金属纤维(例如由不锈钢制成的)、金属化须晶、碳纤维(包括金属化碳纤维)、本质导电聚合物或石墨细纤维。还可使用各种导电添加剂的
20 混合物。

在优选的情况下，导电层直接与输送或贮存的介质接触，因此其表面电阻应不大于 $10^9\Omega/\text{平方}$ 。测定具有2或更多层管材内的电阻的试验方法详述在SAE J 2260(1996-11, 7.9段)。

25 如果本发明具有两层或更多层的复合材料被设计成中空物品或中空型材(例如，管材)，则它还可具有附加外弹性体涂层。适合外涂层加工的材料是交联橡胶组合物或者是热塑性弹性体。该外涂层可借助或不借助将附加增粘剂涂布到管材上，例如利用直角模头挤出，或者将预制弹性体软管套在具有两层或更多层的成品挤出管材外面拉过。外涂层的厚度一般介于0.1~4 mm，优选0.2~3 mm。

30 适宜弹性体的例子是氯丁橡胶、乙丙橡胶(EPM)、三元乙丙橡胶(EPDM)、表氯醇橡胶(ECO)、氯化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯、硅橡胶、增塑PVC、聚酯酯酰胺和聚醚酰胺。

具有两层或更多层的复合材料可按一或多段法制造，例如按一段法采用多组分注塑或复合挤出或复合挤出吹塑(例如包括，3D吹塑、型坯挤塑到模具的敞开半圆内、3D型坯操作、真空吹塑、3D真空吹塑或顺序吹塑)，或者按照两个或更多个阶段的方法，例如 US 5 554 5 425 中描述的。

下面举例说明本发明。

在下面的实例中，使用了下列组分和模塑组合物：

VESTAMID [®] X7293	主要成分为 PA12 的增塑、冲击改性挤塑组合物，Degussa 公司(杜塞尔多夫)供应
VESTAMID [®] ZA7295	主要成分为 PA12 的挤塑组合物，Degussa 公司(杜塞尔多夫)供应
ULTRAMID [®] B4	PA6, BASF 公司(Ludwigshafen)供应
ULTRAMID [®] B5W	PA6, BASF 公司(Ludwigshafen)供应
VESTAMID [®] D22	高粘度 PA612, Degussa 公司(杜塞尔多夫)供应

10 聚乙烯亚胺-PA6 共聚物：

4.78 kg 己内酰胺在加热到 180~210℃的容器内熔融，转移到密闭缩聚容器中。然后加入 250 mL 水和 57 ppm 次磷酸。己内酰胺在 280℃、自生压力下进行裂解。然后，压力在 3 h 时间内降低到 3 bar 残余水蒸气压力，然后加入 230 g 聚乙烯亚胺(LUPASOL[®] G 100, BASF 15 公司(Ludwigshafen))。然后，压力降低到大气压压力，并在 250℃、氮气流下缩聚 2 h。透明熔体作为挤出物从熔体泵排出，在水浴中冷却，然后切粒。所获共聚物包含 4.5 wt%聚乙烯亚胺级分和 95.5 wt%PA6 级分。

具体实施方式

20 实例 1：

用 Berstorff ZE25 双螺杆挤塑机在 280℃制备一种由 6.1 kg VESTAMID[®] D22、9.0 kg ULTRAMID[®] B5W 和 2.0 kg 聚乙烯亚胺-PA6 共聚物组成的紧密混合物，该混合物经挤出，造粒并干燥。

25 用该混合物复合挤出一种外径 8 mm、总壁厚 1 mm 的三层管材。该管材的外层由 VESTAMID[®] D22 构成；中间层由开始时制备的混合物

构成；内层由 ULTRAMID[®] B4 构成。此时，在两个“相边界”均达到永久粘附。

实例 2:

用 Berstorff ZE25 双螺杆挤塑机在 320℃ 制备一种由 8.1 kg VESTAMID[®] ZA7295 和 9.0 kg ULTRAMID[®] B4 组成的紧密混合物，该混合物经挤出，造粒并干燥。在这里，观察到一定程度酰胺交换反应导致嵌段共聚物的生成。

用该混合物生产一种外径 8 mm、总壁厚 1 mm 的三层管材。该管材的外层由 VESTAMID[®] X7293 构成；中间层由开始时制备的混合物构成；内层由 ULTRAMID[®] B4 构成。此时，在两个相边界均达到永久粘附。