

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988105号
(P3988105)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int. Cl.	F I	
B 3 2 B 1/08 (2006.01)	B 3 2 B 1/08	B
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	J
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	D
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	
C 0 8 J 5/00 (2006.01)	C 0 8 J 5/00	C F G
請求項の数 1 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-74665 (P2000-74665)	(73) 特許権者	591004685
(22) 出願日	平成12年3月16日(2000.3.16)		アルケマ フランス
(65) 公開番号	特開2000-313079 (P2000-313079A)		フランス国 9 2 8 0 0 ピュトー クー
(43) 公開日	平成12年11月14日(2000.11.14)		ル ミシュレ 4-8
審査請求日	平成12年3月16日(2000.3.16)	(74) 代理人	100092277
審査番号	不服2004-12056 (P2004-12056/J1)		弁理士 越場 隆
審査請求日	平成16年6月11日(2004.6.11)	(72) 発明者	ジャン-マルク デュラン
(31) 優先権主張番号	9903214		フランス国 2 7 4 0 0 ルヴィエ アヴ
(32) 優先日	平成11年3月16日(1999.3.16)		ニュ アンリ デュナン 2
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ジャック トマセツト
			フランス国 2 7 3 0 0 ベルネイ リュ
			タイユフェール 3
		(72) 発明者	ジョアキム メルジジャー
			フランス国 2 7 0 0 0 エヴリュ リュ
			ドゥ リゼール 39
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドベースのガソリン輸送用多層チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内側から外側へ向かって半径方向に下記 (a) ~ (d) の層を有することを特徴とする
ポリアミドベースの多層チューブ:

(a) ナイロン 6 をマトリックスとする、ナイロン 6 / 高密度ポリエチレン (H D P E)
/無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレン、の混合物から成る第 1 層 (1)、

(b) エチレン / ビニルアルコールコポリマー (E V O H) から成る層 (2 a)、

(c) 2 0 ~ 8 0 重量 % のラウロラクタムと 8 0 ~ 2 0 重量 % のカプロラクタムの重縮合
で得られるコポリアミドから成る層 (2)、

(d) ナイロン 1 2 から成る層 (3)

(ここで、上記の層 (1)、(2 a)、(2) および (3) は連続し、それぞれの接触領域で互
いに接着している)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明はポリアミドベースのガソリン輸送用チューブ、特に自動車のタンクからエンジン
へガソリンを運ぶためのチューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

安全性と環境保護の観点から、自動車用チューブには十分な低温衝撃強度 (- 4 0) お

よび十分な高温衝撃強度（１２５）と、柔軟性等の機械特性、炭化水素およびその添加物（特にメタノールやエタノール等のアルコール類）に対する耐透過性とが要求される。自動車用チューブはさらに燃料やエンジン用潤滑油に対しても十分な耐久性がなければならない。

【０００３】

上記チューブに要求される特性の中で下記５つの特性は単純な組合せでは得られない：

- (a) 低温衝撃強度（－４０）、チューブが低温でも破損しない
- (b) 耐燃料性
- (c) 高温衝撃強度（１２５）
- (d) ガソリンに対する非常に低い透過性
- (e) ガソリン使用時のチューブの優れた寸法安定性。

10

【０００４】

多層チューブの低温衝撃強度は低温衝撃強度の標準テストを実際に行なってみないと予想不可能である。

さらに、噴射ポンプの作用では自動車のエンジンとタンクとを接続するパイプ中をガソリンが高速で流れるということは欧州特許第０，７８１，７９９号で既に公知である。ガソリンとチューブ内壁の摩擦によって静電荷が生じ、その蓄積によって放電（火花）が生じ、ガソリンに引火して破壊的な結果（爆発）となる場合もある。そのためにはチューブ内面の表面抵抗率（resistivity）を一般に 10^6 オーム以下の値に制限しなくてはならない。カーボンブラック、スチールファイバー、カーボンファイバーおよび金、銀またはニッケルで金属化した粒子（繊維、フレークまたは球）等の導体および／または半導体を組み合わせ、樹脂または高分子材料の表面抵抗率を低くすることが知られている。

20

【０００５】

これらの材料の中では経済性または加工性の理由で特にカーボンブラックが用いられる。カーボンブラックは導電性を有する他、例えばタルク、チョークまたはカオリンのように充填材の役目もする。充填材の含有率が増加するとポリマー／充填材混合物の粘度も高くなるということは当業者に知られている。また、充填材の含有率が増加するとポリマーの曲げ弾性率も増加する。これらの現象はVan Nostrand Reinhold 社 - ISBN 0-442-25372-9、H. S. Katz およびJ. V. Milewski編集の"Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics"に記載されている。充填材一般については第２章、セクションII、特にカーボンブラックについては第１６章、セクションVIを参照されたい。

30

【０００６】

カーボンブラックの電気特性に関しては、AKZO NOBEL社の技術報告書"Ketjenblack EC - BLACK 94/01"に、臨界カーボンブラック含有率（浸透域とよばれる）に達すると配合物の弾性率が急激に低下するということが記載される。カーボンブラック含有率がさらに増加すると、弾性率は安定水準（プラトー領域）に達するまで急激に低下する。従って、各樹脂は計量ミスが化合物の弾性率にわずかな影響しか与えないプラトー領域で扱うのが好ましい。

【０００７】

ポリアミドベースのガソリン輸送用チューブは欧州特許第０，７３１，３０８号にも記載されている。このチューブは内層がポリアミドをマトリックスとするポリアミド／ポリオレフィン混合物から成り、外層はポリアミドから成り、内層と外層の間に結合層が位置する共押出し３層構造である。

40

【０００８】

従って、中間層は結合層から成る。この結合剤としては下記が挙げられている：

- (a) 無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物がグラフトされたポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと少なくとも一種のオレフィンとのコポリマーおよびこれらポリマーの混合物。これらのグラフトポリマーとその非グラフトポリマーとの混合物を用いることもできる。

- (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

50

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等の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等の不飽和エポキシドをグラフトすることもできる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、チューブのメーカーが求めている現在の要求特性を満たすポリアミドベースの少なくとも3層構造のチューブを提案することにある。

本発明は、ポリアミド、ポリアミドをマトリックスとするポリアミド/ポリオレフィン混合物およびエチレン/ビニルアルコールコポリマー(EVOH)に強力な接着特性を有するコポリアミドの発見に基づくものであるくものである。

10

このコポリアミドは導電性カーボンブラックを含むポリアミドまたはポリアミドマトリックスポリマーに対する接着性もよい。その結果、これらのポリアミドまたはポリアミドマトリックスポリマーは帯電防止性および導電性を有する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の対象は、内側から外側へ向かって半径方向に下記の層(1)~(3)を有することを特徴とするポリアミドベースの多層チューブにある：

(1)ポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 /ポリオレフィン PO_1 混合物から成る第1層か、ポリアミド P_1 から成る第1層、

20

(2)コポリアミドから成る層、

(3)ポリアミド P_3 から成る層

(ここで、 P_1 と P_3 は互いに同一でも、異なってもよく、各層は連続し、それぞれの接触領域で互いに接着している)

【0011】

【発明の実施の形態】

第1層は他の層と置き換えるのが有利である。この他の層はポリアミド P_1 aをマトリックスとするポリアミド P_1 a/ポリオレフィン PO_1 a/表面抵抗率を 10^6 /以下にする導電性カーボンブラックの混合物で形成するか、ポリアミド P_1 aをマトリックスとするポリアミド P_1 a/表面抵抗率を 10^6 /以下にする導電性カーボンブラックの混合物で形成する。

30

P_1 と P_1 aは互いに同一であるか、異なり、 PO_1 と PO_1 aは互いに同一であるか、異なる。

下記で説明する導電性カーボンブラックを含まない第1層を有するチューブについても同じことが当てはまる。

【0012】

第1層と外側の層の次の層との間にEVOH層を挿入することができ、そうしても層間の良好な粘着力を維持できる。このEVOH層はガソリンに対する透過性をさらに低くする。すなわち、内側から外側へ向かって半径方向に下記の層(1)~(4)を含むことを特徴とするポリアミドベースの最初の多層チューブが得られる：

40

(1)ポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 /ポリオレフィン PO_1 混合物から成る第1層またはポリアミド P_1 から成る第1層、

(2)EVOHから成る層、

(3)コポリアミドから成る層、

(4)ポリアミド P_3 から成る層

(ここで、 P_1 と P_3 は互いに同一でも、異なってもよく、各層は連続し、それぞれの接触領域で互いに接着している)

【0013】

この第1層も他の層と置き換えるのが有利である。この他の層はポリアミド P_1 aをマトリックスとするポリアミド P_1 a/ポリオレフィン PO_1 a/表面抵抗率を 10^6 /以

50

下にする導電性カーボンブラック混合物で形成するか、ポリアミド P_1 a をマトリックスとするポリアミド P_1 a / 表面抵抗率を 10^6 / 以下にする導電性カーボンブラック混合物で形成する。

P_1 と P_1 a は互いに同一または異なり、 PO_1 と PO_1 a は互いに同一または異なる。

【0014】

導電性カーボンブラックを含む第1層の隣の層に対する粘着性を改良するために、これら2層間に導電性カーボンブラックを全く含まないか、有意でない量の導電性カーボンブラックを含むポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 / ポリオレフィン PO_1 混合物またはポリアミド P_1 から成る中間層を挿入するのが好ましい。「有意な (significant) 量」とはチューブの表面抵抗率を 10^9 以上にする量を意味する。

10

【0015】

こうして、内側から外側へ向かって半径方向に下記層(1)~(4)を有することを特徴とする第1のポリアミドベースの多層チューブが得られる：

(1)ポリアミド P_1 a マトリックスを有し、表面抵抗率を 10^6 / 以下にする、導電性カーボンブラックを含むポリアミド P_1 a / ポリオレフィン PO_1 a 混合物から成る第1層またはポリアミド P_1 a をマトリックスとするポリアミド P_1 a / 表面抵抗率を 10^6 / 以下にする導電性カーボンブラックの混合物から成る第1層、

(2)ポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 / ポリオレフィン PO_1 混合物から成る層またはポリアミド P_1 から成る層、

(3)コポリアミドから成る層、

20

(4)ポリアミド P_3 から成る層

(ここで、 P_1 、 P_3 および P_1 a は互いに同一でも、異なっているとしてもよく、 PO_1 および PO_1 a は互いに同一でも、異なっているとしてもよく、各層は連続し、それぞれの接触領域で互いに接着している)。

【0016】

内側から外側へ向かって半径方向に下記層(1)~(5)を含むことを特徴とする第2のポリアミドベースの多層チューブも得られる：

(1)ポリアミド P_1 a マトリックスを有し、表面抵抗率を 10^6 / 以下にする導電性カーボンブラックを含むポリアミド P_1 a / ポリオレフィン PO_1 a 混合物から成る第1層またはポリアミド P_1 a をマトリックスとするポリアミド P_1 a / 表面抵抗率を 10^6 / 以下にする導電性カーボンブラック混合物から成る第1層、

30

(2)ポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 / ポリオレフィン PO_1 混合物から成る層またはポリアミド P_1 から成る層、

(3)EVOHから成る層、

(4)コポリアミドから成る層、

(5)ポリアミド P_3 から成る層

(ここで、 P_1 、 P_3 および P_1 a は互いに同一でも、異なっているとしてもよく、 PO_1 と PO_1 a は互いに同一でも、異なっているとしてもよく、各層は連続し、それぞれの接触領域で互いに接着している)。

【0017】

40

ポリアミド P_1 または P_1 a マトリックスはがナイロン-6、ナイロン-6,6またはナイロン-12であるのが好ましい。

層(1)または層(1a)のポリオレフィン PO_1 または PO_1 a は下記から選択できる：

(a) ポリエチレン、

(b) ポリプロピレン、

(c) エチレンと オレフィンとのコポリマー、

(d) エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、

(e) 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、

50

(f) 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。

【0018】

コポリアミド P_3 はPA-11ポリアミドおよびPA-12ポリアミドから選択するのが好ましい。

ポリアミド P_3 からなる層に接着するコポリアミド層は20~80重量%のラウロラクタムまたは12-アミノ-ドデカノン酸と、80~20重量%のカプロラクタムまたは6-アミノカプロン酸またはアジピン酸やアゼライン酸等の6~12個の炭素原子を有するジカルボキシル酸とヘキサメチレンジアミンとの塩をベースにしたものが有利である。

【0019】

コポリアミドは市販のプラタミド(Platamid) MX 1875 T(商標登録)およびプラタミド(Platamid) M 1186 TA(商標登録)から選択するのが好ましい。

第1層と第2層との間には25~45モル%のエチレン単位からなるエチレン/ビニルアルコールコポリマー(EVOH)層を配置するのが有利である。

【0020】

本発明のチューブは外径が6~12mmで、全体の厚さが0.36mm~1.95mmで、ポリアミド P_1 またはポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 /ポリオレフィン PO_1 混合物からなる層の厚さが50~500 μ mで、コポリアミドからなる層の厚さが10~150 μ mで、ポリアミド P_3 からなる層の厚さが300~800 μ mで、必要に応じて配置される導電性カーボンブラックを含む層の厚さが25~300 μ mで、EVOHからなる層の厚さが10~200 μ mを有するのが有利である。

【0021】

本発明チューブはガソリンおよびその添加物に対する透過性が非常に低く、低温および高温での機械特性が非常に優れている。

層(1)または層(1a)のポリアミド P_1 または P_{1a} は任意のポリアミドを使用できる。

「ポリアミド」という用語は下記(a)~(c)の縮合生成物を意味する：

(a) 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-アミノドデカン酸のような1種または複数のアミノ酸またはカプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリラクタム等の1種または複数のラクタム；

(b) ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、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等のジアミンと、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボキシル酸等のジアシッドとの1種または複数の塩または混合物；

(c) コポリアミドとなる上記モノマーの混合物。

【0022】

脂肪族ジアミンはアミノ末端基の間に少なくとも6個、好ましくは6~10個の炭素原子を有する、-ジアミンである。炭素鎖は線形(ポリメチレンジアミン)または分岐形または脂環式でもよい。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。

【0023】

ジカルボン酸は脂肪族、環状脂肪族または芳香族にすることができる。脂肪ジカルボン酸は少なくとも4個、好ましくは少なくとも6個の炭素原子(カルボキシル基の炭素原子は含まない)を線形または分岐形の炭素鎖内に有する、-ジカルボキシル酸である。ジアシッドはアゼライン、セバシンおよび1,12-ドデカノン酸である。PAの例としては下記(a)~(g)が挙げられる：

(a) ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)(PA-6,10)；

(b) ポリ(ヘキサメチレンドデカンジアミド)(PA-6,12)；

(c) ポリ(ウンデカノアミド)(PA-11)；

10

20

30

40

50

- (d) ポリ(ラウロラクタム)またはポリ(2-アザシクロトリデカノン)(PA-12) ;
- (e) ポリ(ドデカメチレンドデカンジアミド)(PA-12, 12) ;
- (f) ポリ(カプロアミド)(PA-6) ;
- (g) ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)(PA-6, 6)。

【0024】

PAの数平均分子量Mnは一般に5000以上で、100gのメタクレゾール中の試験片0.5gに対して20で測定した固有粘度は一般に0.7以上である。

ポリアミド混合物を用いてもよい。PA-6およびPA-6, 6およびPA-12を用いるのが有利である。

10

「ポリオレフィン」という用語は例えばエチレン、プロピレンおよび1-ブテン等のオレフィン単位およびこれらの高級同族体からなるポリマーを意味する。

【0025】

例として下記(a)~(c)を挙げることができる：

- (a) ポリエチレン、ポリプロピレンおよび - オレフィンとエチレンとのコポリマー(これらのポリマーに無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物またはグリシジルメタクリレート等の不飽和エポキシドをグラフト化することもできる) ;
- (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の化合物とのコポリマー(このコポリマーに不飽和ジカルボン酸無水物または不飽和エポキシドをグラフト化することもできる) ;
- (c) 必要に応じてマレイン化されたスチレン/エチレン-ブチレン/スチレンブロックコポリマー(SEBS)。

20

これらポリオレフィンの2種またはそれ以上の混合物を用いてもよい。

【0026】

下記(a)~(f)を用いるのが有利である：

- (a) ポリエチレン ;
- b) ポリプロピレン ;
- (c) - オレフィンとエチレンとのコポリマー ;
- (d) 無水マレイン酸がグラフト化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 ;
- (e) グリシジルメタクリレートがグラフト化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 ;

30

【0027】

ポリアミドマトリクスを容易に形成するためには、特にポリオレフィンが相溶化可能な官能基をほとんど持っていないか、全く持っていない場合には、相溶化剤を添加するのが好ましい。

相溶化剤自体はポリアミドとポリオレフィンとを相溶化させる公知のものである。その例としては下記(a)~(f)を挙げることができる：

40

【0028】

- (a) 無水マレイン酸がまたはグリシジルメタクリレートがグラフト化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およびエチレン/ブチレンコポリマー ;
- (b) 無水マレイン酸がグラフト化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) 無水マレイン酸がグラフト化または共重合されたエチレン/酢酸ビニル/無水マレイン酸コポリマー ;
- (d) 無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに換えた上記2つのコポリマー ;
- (e) エチレン/アルキル(メタ)アクリル酸コポリマーおよびその塩 ;

50

(f) アミンと反応する部位を有する化合物がグラフト化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を、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したもの。

【0029】

上記化合物はフランス国特許第2,291,225号および欧州特許第342,066号に記載されており、その内容は本明細書の一部を成す。

内層でマトリクスを形成するポリアミドの量はポリオレフィン5～50部に対して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内に節となって分散するのに十分な量である。ポリオレフィンは20重量%以下にすることができる。内層のこれらポリマーはポリアミドとポリオレフィン(必要な場合にはさらに相溶化剤)を通常の熔融混合技術(二軸スクリュウ、バス、一軸スクリュウ押出機)で混合して製造することができる。

【0030】

層(1)または層(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、必要に応じてカーボンブラック等の充填材を含んでいてもよい。そうすることによってこの層を除電性または導電性にすることができる。

本発明の有利な形では、層(1)または層(1a)のポリアミドの量はポリアミド/ポリオレフィン混合物100部につき50～75部である。

以下、ポリアミドポリオレフィン混合物の好ましい構造を説明する。この混合物に導電性カーボンブラックを添加した内層および/または接着性を改良するために導電性カーボンブラックを添加しない内層で使用する。

【0031】

本発明の第1の好ましい形態

本発明の第1の好ましい形では、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)混合物に不飽和カルボキシル酸が共グラフト化されているものからなる。

【0032】

本発明の第2の好ましい形態

本発明の第2の好ましい形では、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、プロピレンとグラフト化または共重合された不飽和モノマー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の好ましい形態

本発明の第3の好ましい形では、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。

【0033】

第1の形態

第1の形態では下記比率(重量%)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。この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。

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。

【0034】

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

10

20

30

40

50

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 - 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部の(C2)に対して60～95部の(C1)を用いるのが有利である。

【0035】

(C1)と(C2)の混合物には不飽和カルボン酸がグラフトされる(すなわち(C1)と(C2)に共グラフトされる)。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もので、例えば

10

【0036】

特に好ましいグラフトモノマーは4～10個の炭素原子を含む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、ビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸、x-メチルビスクロ(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-1,2-ジカルボン酸、4-メチレン-4-シクロヘキシ-1,2-ジカルボン酸、ビスクロ(2,2,1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸およびx-メチルビスクロ(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。

20

【0037】

(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150～300の高温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は適当に選択できるが、好ましくはグラフト化された(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。共グラフト化された(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。

30

【0038】

共グラフト化された(C1)と(C2)の混合物はMFI₁₀/MFI₂比が18.5以上であるのが有利である(MFI₁₀は10kg荷重下での190での流れ指数である、MFI₂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MFI₂₀は24以下であるのが有利である(MFI₂₀は190における21.6kg荷重下での流れ指数の負荷である)。

40

【0039】

第2の形態

本発明の2番目の形態では下記比率(重量%)が有利である：

ポリアミド 60～70%

ポリプロピレン 20～30%

ポリアミド(C4)と、プロピレンとグラフト化または共重合化された不飽和モノマーXともコポリマー(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(190、2.16kg)、好ましくは0.1～0.5g/10分であるのが有利である。そのようなポリプロピレンは欧州特

50

許第 6 4 7 , 6 8 1 号に記載されている。

【 0 0 4 0 】

以下、本発明の第 2 の形態のグラフト化物を説明する。先ず (C 3) を作る。(C 3) 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としてプロピレンからなるエチレン・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。(C 3) 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。

10

【 0 0 4 1 】

(C 4) 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 3 4 2 , 0 6 6 号およびフランス国特許第 2 , 2 9 1 , 2 2 5 号に記載されている。ポリアミド(またはオリゴマー)(C 4) は、上記モノマーの縮合生成物である。ポリアミドの混合物を用いることもができる。P A - 6、P A - 1 1、P A 1 2、6 単位と 1 2 単位とのコポリアミド(P A - 6 / 1 2) 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(P A - 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(C 4) は酸、アミン、またはモノアミン末端を含むことができる。ポリアミドがモノアミン末端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：

20

【 0 0 4 2 】



(ここで、 R_1 は水素または 2 0 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 2 0 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。

【 0 0 4 3 】

(C 4) は P A - 6、P A - 1 1 または P A 1 2 にするのが好ましい。C 3 + C 4 の C 4 の重量比は 0 . 1 ~ 6 0 % であるのが好ましい。(C 3) と (C 4) との反応は熔融状態で行うのが好ましく、例えば(C 3) と (C 4) を押し出し機で一般に 2 3 0 ~ 2 5 0 の温度で混合して反応させることができる。熔融材料の押し出し機中の平均滞留時間は 1 0 秒 ~ 3 分、好ましくは 1 ~ 2 分にする。

30

【 0 0 4 4 】

第 3 の形態

第 3 の形態では下記比率(重量%)が有利である：

ポリアミド 6 0 ~ 7 0 %

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 ~ 1 5 %

40

残部は L L D P E , V L D P E 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 . 8 7 0 ~ 0 . 9 2 5、M F I は 0 . 1 ~ 5 / 1 0 分(1 9 0 、 2 . 1 6 k g) であるのが有利である)。

【 0 0 4 5 】

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 ~ 1 0 重量%の無水マレイン酸と、4 0 重量%以下、好ましくは 5 ~ 4 0 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。M F I は 2 ~ 1 0 0 / 1 0 分(1 9 0 、 2 . 1 6 k g) である。「アルキル(メタ)アクリレート」という用語は C 1 ~ C 8 アルキル(メタ)ア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

50

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できる。融点は80～120である。これら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。

【0046】

下記の混合物（重量％）を例として挙げられる：

1)

PA-6 55～70%

無水マレイン酸をグラフトした後、カプロラクタムモノアミノ化オリゴマーと縮合したポリプロピレンを主としたエチレン-プロピレンコポリマー 5～15%

残余はポリプロピレンである（全体を100%にする）

10

【0047】

2)

PA-6 55～70%

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)グラフト化または共重合化された無水不飽和カルボン酸またはエポキシとの少なくとも一種のコポリマー 5～15%

残余はポリエチレンである。

【0048】

3)

PA-6 55～70%

ポリエチレンまたはエチレンと無水マレイン酸またはグリシジルメタクリレートをグラフトしたオレフィンとのコポリマー 5～15%

残余は高密度ポリエチレン。

20

【0049】

外層はポリアミドでできている。本発明で「ポリアミド」という用語は脂肪族および/または脂環式および/または芳香族単位を含むポリアミドすなわちPAを意味する。ナイロン-11またはナイロン-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。このブロックポリマーはカルボキシ末端基を有するポリアミド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エーテルの混合物との縮合で得られる。外層は酸化防止剤および充填材、例えばカーボンブラック、さらには導電材を含むことができる。一般に、外層に添加可能なポリアミド-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出願第94-14521号に記載されている。

30

【0050】

ポリアミドP₃の層に接着する層はコポリアミドからなる。

本発明で使用可能なコポリアミドは溶融点(DIN53736B規格)が60～200、比溶融粘度が1.3～2.2(DIN53727; m-クレゾール溶媒、0.5g/100mlの密度、25の温度、ウッペローデ粘度計)である。これらの溶融時のレオロジーは層P₁およびP₃の材料で類似しているのが好ましい。

40

このコポリアミドは、___-アミノカルボン酸とラクタムの縮合またはジカルボン酸とジアミンの縮合で得られる。

【0051】

本発明の第1の好ましい実施例では、例えばモノアミンまたはジアミンまたはモノカルボン酸無水物またはジカルボン酸等の連鎖停止剤の存在下で、例えば6～12個の炭素原子を有する少なくとも2種の___-アミノカルボン酸または少なくとも2種のラクタムまたは炭素原子が同じでないラクタムおよびアミノカルボン酸の縮合からコポリアミドが得られる。連鎖制限剤の例としては特にアジピン酸、アゼライン酸、ステアリン酸およびドデカンジアミンが挙げられ、___-アミノカルボン酸の例としてはアミノウンデカノン酸およびアミノドデカノン酸が挙げられる。ジカルボン酸の例としてはアジピン酸、ア

50

ゼライン酸、セバシン酸およびドデカンジオン酸が挙げられる。ラクタムの例としてはカプロラクタムおよびラウロラクタム（２ - アザシクロトリデカノン）が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の第 2 の好ましい実施例では、コポリアミドは少なくとも 1 種の、___ - アミノカルボン酸（またはラクタム）、少なくとも一種のジアミンおよび少なくとも一種のジカルボン酸の縮合から得られる。___ - アミノカルボン酸、ラクタムおよびジカルボン酸は上記の中から選択できる。

【 0 0 5 3 】

ジアミンは分岐形、線形または環状の脂肪族ジアミンまたはアリールタイプのジアミンにすることができる。例としてはヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、イソフォロンジアミン（ I P D ）、メチルペンタメチレンジアミン（ M P D M ）、ビス（アミノ - シクロヘキシル）メタン（ B A C M ）およびビス（ 3 - メチル - 4 - アミノ - シクロヘキシル）メタン（ B M A C M ）が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

コポリアミドの例として下記（ a ）および（ b ）が挙げられる：

（ a ） 6 / 1 2 / I P D . 6

（ここで、 6 はカプロラクタムの縮合で得られる単位を表し、 1 2 はラウロラクタム（ 2 - アザシクロトリデカノン）の縮合で得られる単位を表し、 I P D . 6 はイソフォロンジアミンとアジピン酸の縮合で得られる単位を表す）

重量比 2 0 / 6 5 / 1 5 で、溶融点は 1 2 5 ~ 1 3 5 である。

【 0 0 5 5 】

（ b ） 6 / 6 , 6 / 1 2

（ここで、 6 , 6 はヘキサメチレンジアミド（アジピン酸とヘキサ - メチレンとの縮合）を示す）

重量比は 4 0 / 2 0 / 4 0 で、溶融点は 1 1 5 ~ 1 2 7 である。

これらコポリアミドの製造方法は公知であり、例えばオートクレーブ中の重縮合で製造できる。

本発明チューブは共押出しで製造できる。

【 0 0 5 6 】

本発明チューブはガソリンを自動車のタンクからエンジンへ輸送するために使うことができる。その外径は一般に 6 ~ 1 2 m m 、厚さは一般に 0 . 8 ~ 2 m m で変化する。層（ 1 ）は一般に少なくとも 5 0 μ m 、好ましくは 1 0 0 ~ 5 0 0 μ m の厚さを有する。導電性カーボンブラックで充填された層（ 1 a ）は一般に 2 5 ~ 3 0 0 μ m 、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 μ m の厚さを有する。コポリアミドからなる層（ 2 ）は一般に少なくとも 1 0 μ m 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μ m の厚さを有する。層（ 3 ）は一般に少なくとも 3 0 0 μ m 、好ましくは 4 0 0 ~ 8 0 0 μ m の厚さを有する。

本発明の多層チューブは一定の直径を有する円筒形か、環状にすることができる。

本発明の多層チューブは従来と同様にエンジンの高温部から保護するための保護シース、特にゴム製シースを含むことができる。

【 0 0 5 7 】

本発明は添付図面を参照した下記実施例の説明からより明確に理解できよう。

図面は半径断面の部分図で、縦軸に関して軸対称である。

【 0 0 5 8 】

図面の下記参照番号は下記材料から成る層を表す：

1 : ポリアミド P₁ をマトリックスとするポリアミド P₁ / ポリオレフィン P O₁ 混合物またはポリアミド P₁

1 a : 導電性カーボンブラックが充填されたポリアミド P₁ a / ポリオレフィン P O₁ a 混合物または導電性カーボンブラックが充填されたポリアミド P₁ a

2 : コポリアミド；

2 a : E V O H ；

10

20

30

40

50

3 : ポリアミド P₃。

そして、以上述べた本発明中、特許を受けようとする発明は内側から外側へ向かって半径方向に下記 (a) ~ (d) の層を有することを特徴とするポリアミドベースの多層チューブである：

(a) ナイロン 6 をマトリックスとする、ナイロン 6 / 高密度ポリエチレン (HDPE) / 無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレン、の混合物から成る第 1 層 (1)、

(b) エチレン / ビニルアルコールコポリマー (EVOH) から成る層 (2a)、

(c) 20 ~ 80 重量 % のラウロラクタムと 80 ~ 20 重量 % のカプロラクタムの重縮合で得られるコポリアミドから成る層 (2)、

(d) ナイロン 12 から成る層 (3)

(ここで、上記の層 (1)、(2a)、(2) および (3) は連続し、それぞれの接触領域で互いに接着している)

次に、実施例 1 ~ 4 について説明するが、特許を受けようとする発明の具体的態様は実施例 4 のみである。

【0059】

【実施例】

実験部分

実施例の製品はエルフ・アトケム社 (フランス) から市販の製品である。

外径 8 mm、厚さ 1 mm のチューブを共押出しで製造した。

実施例 1 (比較例)

リルサン (Rilsan) 10 (登録商標) (外層) / オレバック (Orevac) 18302 (登録商標) / オルガロイ (Orgalloy) 10 (登録商標) からなるチューブ No. 1。

このチューブは欧州特許第 731,308-A 1 号に記載の方法で製造された 3 層から成る：

【0060】

1) 厚さ 480 μm の外層は下記配合物のポリアミドから成る：

(a) 固有粘度が 1.65 のナイロン-12、85 %

(b) n - ブチルベンゼンスルホンアミド (BBSA)、7 %

(c) D ショアー硬度 55、溶融点が 159 のポリエーテル - ブロック - アミドをベースにした熱可塑性エラストマー、6 %。

(d) 添加物 (着色剤、潤滑油、安定剤)、2 %

【0061】

2) 厚さ 400 μm の内層は下記混合物から成る：

(a) 235、2.16 kg (ISO 1133) での MFI (メルトフローインデックス) が 23 g / 10 分であるマトリックスを形成する PA - 6、65 重量部

(b) 190、2.16 kg での MFI が 0.9 g / 10 分で、比重が 0.920 (ISO 1872) である線形の低密度 PE、25 重量部

(c) 6 重量 % のアクリレートと 3 重量 % の無水物を含む、190、2.16 kg での MFI が 5 g / 10 分のエチレン / ブチルアクリレート / 無水マレイン酸コポリマー、10 重量部

【0062】

この混合物のメルトフローインデックスは 235、2.16 kg で 2 g / 10 分である。この混合物は 0.5 ~ 1 重量部の従来の添加物 (着色剤、循環湯、安定剤) を含む。

3) 厚さ 120 μm の中間層は 190、2.16 kg で 1 g / 10 分のメルトフローインデックスを有する無水マレイン酸をグラフトした線形ポリエチレンである。融点は 124 である。

【0063】

実施例 2

リルサン (Rilsan) 10 (登録商標) / プラタミド (Platamid) MX 1875 T (登録商標) / オルガロイ (Orgalloy) 11 (登録商標) からなるチューブ No. 2。このチューブの構造は図 1 のチュ

10

20

30

40

50

ープの構造と同じ。

【0064】

1) 外層3は比較例1のチューブ1の外層と同じである。

2) 厚さ400 μmの内層は下記から成る混合物である：

(a) 235 、2.16 kgでのMFIが23 g / 10分であるマトリックスを形成するPA-6、65重量部

(b) 比重が0.953で、190 、2.16 kgでのメルトフローインデックスが0.3 g / 10分であるHDPE、25重量部

(c) 6重量%のアクリレートと3重量%の無水物を含み、190 、2.16 kgにおけるメルトフローインデックスが0.4 g / 10分で、溶融点が134 の無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレン、10重量部。

235 、2.16 kgにおける混合物のメルトフローインデックスは1.5 g / 10分である。この混合物も0.5 ~ 1重量部の通常の添加物（着色剤、循環湯、安定剤）を含む。

【0065】

3) フラタミド(Platamid) MX 1875 T (登録商標)でできた中間層は厚さ120 μmを有し、60重量%のラウロラクタムと40重量%のカプロラクタムを重縮合して得られたコポリアミドである。このコポリアミドは130 ~ 140 の融点(DIN 53736 B規格)と、1.75 ~ 1.90の比溶液粘度(DIN 53727規格による：m-クレゾール、0.5 g / 100 mg、25 、ウッペローデ粘度計)とを有する。

【0066】

実施例3

リルサン(Rilsan) 10 (登録商標) / プラタミド(Platamid) M 1186 TA (登録商標) / オルガロイ(Orgalloy) 11 (登録商標)からなるチューブNo. 3。

1) このチューブの外層3はチューブ2の外層と同じである。

2) 内層1はチューブ2の内層と同じである。

3) 厚さ120 μmの中間層2は70重量%のラウロラクタムと、30重量%のヘキサメチレンジアミンとアゼライン酸(ノナン二酸)との塩を重縮合して得られたコポリアミドである。この中間層を成すコポリアミドは1.7 ~ 1.9の比溶液粘度(DIN 53727)と、140 ~ 155 の融点を有する。

【0067】

実施例4

リルサン(Rilsan) 10 (登録商標) / プラタミド(Platamid) MX 1875 T (登録商標) / EVOH / オルガロイ(Orgalloy) 11 (登録商標)からなるチューブNo. 4。

このチューブの構造は図4のチューブの構造と同じ。

チューブは下記4層から成る：

(a) 厚さ450 μmの外層3；

(b) 厚さ50 μmの中間層2；

(c) 厚さ100 μmのエチレン / ビニルアルコールコポリマーの層2a；

(d) 厚さ400 μmの内層。

【0068】

外層3は実施例2のチューブ2の外層3と同じ配合物。内層1はチューブ2の内層1と同じ配合物である。

中間層2はチューブ2の中間層2と同じ配合物である。

EVOH層は日本合成(Nippon Goshei)からSOARNOLの商標登録で市販のEVOHで型番PC-DCAE(3203)のものである。これは下記特性を有する：1) エチレン単位の含有量：32%

2) メルトフローインデックス(2.16 kg)

190 : 1.7 g / 10分；

230 : 5 g / 10分。

前記の各チューブの特性を〔表 1 〕に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1 〕

	比較例 チューブ 1	実施例 チューブ 2	実施例 チューブ 3	実施例 チューブ 4
衝撃試験 -40°C GM 213 M	破壊無し	破壊無し	破壊無し	破壊無し
透過性 60°C M15 (SAE 1737)	>300	<250	<250	<100
引張り試験 (1) 23°C 破断点伸び (%)	180	>220	>220	>220
熱耐老化性 (2) 125°Cでの 半減期 (時間)	250	500	500	500
熱耐老化性 (3) -30°Cでの 衝撃試験	少なくとも 1つの破壊	破壊無し	破壊無し	破壊無し
寸法安定性 (4) 伸び変化 (%)	≥ 5%	≤ 3%	≤ 3%	≤ 3%

【 0 0 7 0 】

(注)

(1) : 引張り試験を実施して測定されたチューブの破断点伸び値。

(2) : 半減期は初期値の半分に低下する時間。破断点伸び値は引張り試験を実施して測定した。

(3) : ルノー (Renault) D42 1235 - C200/50/-30 に従って実施した衝撃試験。衝撃強度はチューブを 125 °C の温度に 750 時間曝した後に測定される。本発明チューブ 2、3 および 4 は加熱老化耐性 (2) および (3) に優れ、破断点伸びは対応する比較例チューブ 1 の値よりより大きく、透過性は低い。

(4) : 多層チューブの伸びの変化 (%) 試験 ; 測定はガソリン M 15 に 23 °C で 18 時間含浸した前および後に実施した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の 3 層チューブの半径断面の部分図。

【図 2】 チューブ内層に導電性カーボンプラックが充填された本発明の 3 層チューブ。

【図 3】 導電性カーボンプラックが充填された内層の次に追加の層を有する本発明の 4 層チューブ。

【図 4】 図 1 のチューブに EVOH 層を加え本発明の 4 層チューブ。

【図 5】 チューブ内層に伝導性カーボンプラックを充填した本発明の 4 層チューブ。

【図 6】 導電性カーボンブラックが充填された内層の次に追加の層を有する本発明の 5 層チューブ。

【符号の説明】

1 . ポリアミド P_1 をマトリックスとするポリアミド P_1 / ポリオレフィン PO_1 混合物またはポリアミド P_1

1 a . 導電性カーボンブラックが充填されたポリアミド P_{1a} / ポリオレフィン PO_{1a} 混合物または導電性カーボンブラックが充填されたポリアミド P_{1a}

2 . コポリアミド

2 a . EVOH

3 . ポリアミド P_3

10

【図 1】

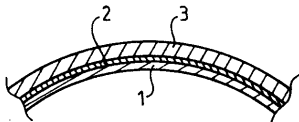
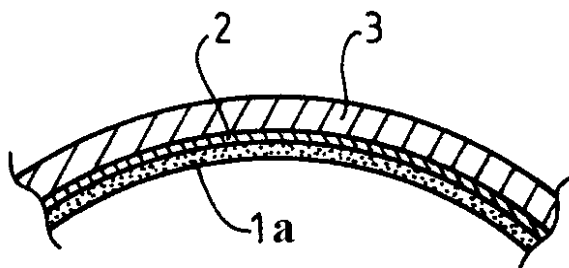
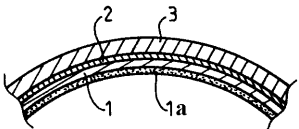


FIG.1

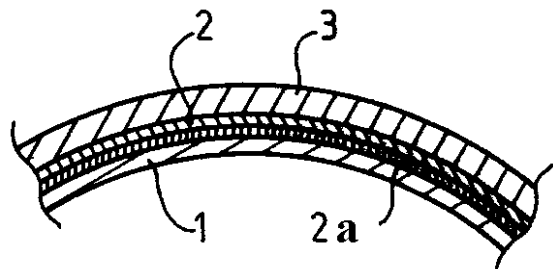
【図 2】



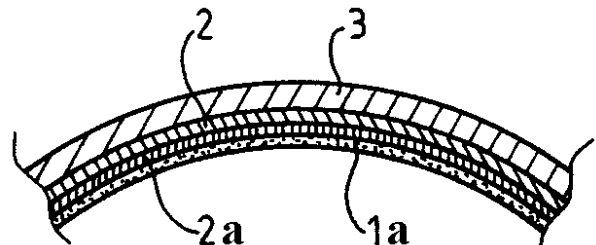
【図 3】



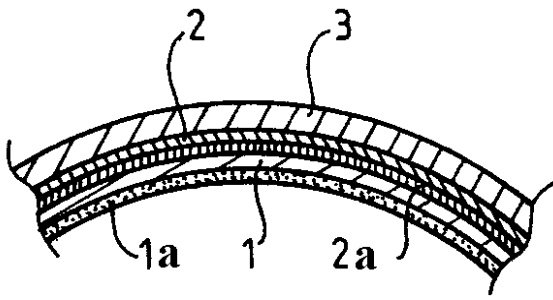
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	3/04	(2006.01)	C 0 8 K 3/04
C 0 8 L	23/00	(2006.01)	C 0 8 L 23/00
C 0 8 L	77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00
F 1 6 L	11/127	(2006.01)	F 1 6 L 11/12 G

(72)発明者 フィリップ ブッシ
 フランス国 2 7 3 0 0 ベルネイ シュマン ドゥ ラ プランケット 4 イムーブル サフ
 ィール レジダンス クレルヴァル

合議体
 審判長 鈴木 由紀夫
 審判官 鴨野 研一
 審判官 増山 剛

(56)参考文献 特開平 5 - 2 2 9 0 4 1 (J P , A)
 特開平 4 - 2 4 8 0 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 B32B1/00-35/00