

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6066990号  
(P6066990)

(45) 発行日 平成29年1月25日 (2017. 1. 25)

(24) 登録日 平成29年1月6日 (2017. 1. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

**B 3 2 B** 1/08 (2006. 01)

B 3 2 B 1/08

Z

**B 3 2 B** 27/34 (2006. 01)

B 3 2 B 27/34

**B 2 9 C** 47/06 (2006. 01)

B 2 9 C 47/06

**F 1 6 L** 11/06 (2006. 01)

F 1 6 L 11/06

**B 2 9 K** 77/00 (2006. 01)

B 2 9 K 77:00

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-502767 (P2014-502767)  
 (86) (22) 出願日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)  
 (65) 公表番号 特表2014-515706 (P2014-515706A)  
 (43) 公表日 平成26年7月3日 (2014. 7. 3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/031030  
 (87) 国際公開番号 W02012/135393  
 (87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)  
 審査請求日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)  
 (31) 優先権主張番号 61/468, 283  
 (32) 優先日 平成23年3月28日 (2011. 3. 28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国デラウェア州19805.  
 ウィルミントン、センターロード974.  
 ピー・オー・ボックス2915、チェスナ  
 ット・ラン・プラザ  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 シャイレシュ ラティラル ドーシ  
 カナダ ケー7ピー 1エス5 オンタリ  
 オ キングストン オールド コロニー  
 ロード 866

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性多層チューブ及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

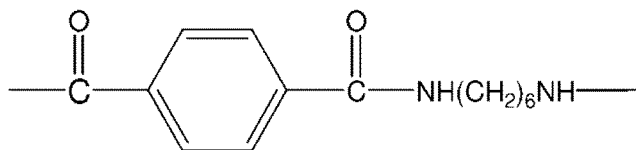
【請求項 1】

多層チューブであって、

A) 第一層であって、

a 1) その繰返し単位が、60 ~ 85 モルパーセントの式- C ( O ) ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> C ( O ) N H ( C H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N H - ( I )[ 式中、m は、8 及び / 又は 10 である ] の繰返し単位と、15 ~ 40 モルパーセント  
の式

【化 1】



(II)

の繰返し単位から本質的になる35 ~ 90 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、

a 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

a 3) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、

a 4) 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰  
 返し単位を有する5 ~ 35 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミドであって、前記脂肪

族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6個以下の炭素原子を有する脂肪族ホモポリアミド、

a 5) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される0～5種の添加剤、

を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層であって、

前記第一層組成物中の a 1 : a 4 の比は 80 : 20 ~ 50 : 50 であると、

B) 第二層であって、

b 1) 50 ~ 100 重量パーセントのポリ(カプロラクタム)、

b 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

b 3) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、

b 4) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される0～5種の添加剤

を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、

を含んでなり、

但し、前記第一層と第二層が、直接接触し、前記重量パーセントが、前記第一層組成物と前記第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく多層チューブ。

#### 【請求項 2】

多層チューブを提供する方法であって、

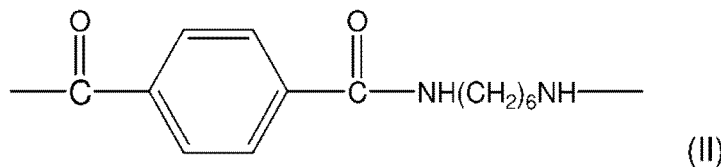
A) 第一層であって、

a 1) その繰返し単位が、60 ~ 85 モルパーセントの式

- C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH - (I)

[式中、mは、8及び/又は10である]の繰返し単位と、15 ~ 40 モルパーセントの式

#### 【化 2】



の繰返し単位から本質的になる35 ~ 90 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、

a 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

a 3) 0 ~ 15 重量パーセント(好適な範囲 6 ~ 12 及び 6 ~ 9 重量パーセント)の可塑剤、

a 4) 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰返し単位を有する5 ~ 35 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミドであって、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6個以下の炭素原子を有する脂肪族ホモポリアミド、

a 5) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される0～5種の添加剤、

を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層であって、

前記第一層組成物中の a 1 : a 4 の比は 80 : 20 ~ 50 : 50 であると、

B) 第二層であって、

b 1) 50 ~ 100 重量パーセントのポリ(カプロラクタム)、

b 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

b 3) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、

b 4) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される0～5種の添加剤

を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、

の共押出溶融ブレンドを含んでなり、

但し、前記第一層と第二層が、直接接触し、前記重量パーセントが、前記第一層組成物と前記第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層チューブを製造するのに有用な熱可塑性ポリアミド組成物の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリマー材料は、自動車両及び他の目的の為に広範囲に使用されている。自動車業界では、冷媒及び圧縮空気を輸送するのにチューブ及びホースを用いる。

10

【0003】

自動車用途のためには、ホースは、道路用塩からの化学的攻撃に影響されず、高い可撓性を呈さなければならないのと同時に、高い耐破裂圧性も有さなければならない。ポリアミド11及び12は、塩溶液（例、塩化亜鉛溶液等）に対して良好な耐性及び可撓性を有するが、高価な材料である。PA6及びPA66は、高価ではなく高強度を有するが、それらは、塩溶液による化学的攻撃に非常に敏感であり、十分な可撓性に欠ける。結果として、チューブ材料の多層構造体が、典型的には、最適コストで自動車用途において所望の特性を得るために使用される。

【0004】

20

欧州特許第1378696号明細書は、PA11又はPA12からなる内層と、内層と同じ生成物ポリアミドから選択される外層（それらは同一でも異なってもよい）と、ポリアミドとポリオレフィン（ポリアミドマトリックスを含んでなる）のブレンド、ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを含んでなるコポリマー、又はポリアミドとコポリマー（ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含んでなる）とのブレンドから選択される少なくとも1つの中間層（内層と外層の間に位置する）とを含んでなる圧縮空気用の多層ホースを開示する。

【0005】

米国特許出願公開第2009/0017247号明細書は、ポリアミド（例えば、PA12）からなる外層と、任意選択的に500MPa未満の曲げ弾性率を有するポリマーの中間層と、1100MPa超の曲げ弾性率を有するポリマー（例えば、PA6又はPA66）の内層とを含んでなる圧縮空気用の多層ホースを開示する。中間層は、不相溶である2種のポリアミド層間の良好な結合を得るために、工業界において使用されることが多い。しかしながら、中間層の存在は、多層ホース又はチューブ材料の層の総数を増大させ、結合層を全く必要としない場合よりも、経済的に望ましくない結果を招く。

30

【0006】

「Salt Resistant Polyamide Compositions」と題する米国特許出願公開第2010/0233402号明細書は、対応する脂肪族ホモポリアミドと比較すると、殊に金属ハロゲン化物及び塩に対して向上した耐薬品性を呈する特定の半芳香族コポリアミドを開示する。これらのコポリアミドにおいて、少なくとも15モルパーセントの繰り返し単位は、芳香族構造を含んでなるモノマーから誘導される。従って、20～30モルパーセントの6T単位を含んでなる半芳香族コポリアミド612/6Tは、対応するホモポリアミドPA612よりも向上した耐塩性を呈する。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

中間接着又は結合層を使用しないで、良好な耐塩性、高い耐破裂性、高い可撓性、及び卓越した中間層接着の組み合わせを有する多層チューブ材料又はホースが、必要とされる。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 8 】

A) 第一層であって、

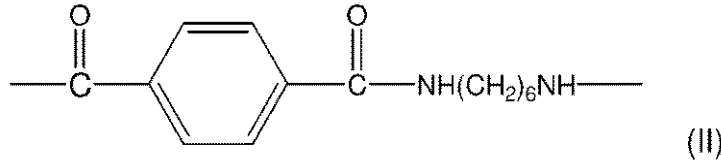
a 1) その繰り返し単位が、約 60 ~ 約 85 モルパーセントの式

- C ( O ) ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> C ( O ) N H ( C H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N H - ( I )

[ 式中、m は、8 及び / 又は 10 である ] の繰り返し単位と、約 15 ~ 約 40 モルパーセントの式

## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 1 】



10

## 【 0 0 1 0 】

の繰り返し単位から本質的になる約 25 ~ 100 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、

a 2) 0 ~ 40 重量パーセント ( 好ましくは 10 ~ 30 重量パーセントそして更に好適には 10 ~ 25 % ) のポリマー強化剤、

a 3) 0 ~ 15 重量パーセント ( 好適な範囲 6 ~ 12 及び 6 ~ 9 重量パーセント ) の可塑剤、

a 4) 0 ~ 40 重量パーセント ( 5 ~ 35 % 及び 5 ~ 30 % ) の脂肪族ホモポリアミド ( 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位を有し、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6 個以下の炭素原子を有する ) 、

20

a 5) 着色料、酸化防止剤 ( ヒンダードフェノール、二級芳香族アミン ) 、熱安定剤 ( ヨウ化銅 ) 、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤、を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層と、

B) 第二層であって、

b 1) 50 ~ 100 重量パーセントのポリ ( カプロラクタム ) 、

b 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

b 3) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、

30

b 4) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤、

を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、

を含んでなり、

但し、第一層と第二層は、直接接触し、重量パーセントは、第一層組成物と第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく多層チューブを開示する。

## 【 0 0 1 1 】

別の実施形態は、

A) 上述の第一層組成物を含んでなる第一層と、

B) 上述の第二層組成物を含んでなる第二層との溶融ブレンドを共押出する工程を備える多層チューブを提供する方法であり、但し、第一層と第二層は、直接接触し、その重量パーセントは、第一層組成物と第二層組成物の総重量にそれぞれに基づく。

40

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 2 】

本明細書において、融点は、示差走査熱量測定 ( D S C ) を用いて、初回加熱走査において 10 / 分の走査速度で測定され、その測定において、融点は、吸熱ピークの最高点とみなされ、融解熱 ( ジュール / グラム ( J / g ) ) は、吸熱ピークの範囲内の面積である。

## 【 0 0 1 3 】

本明細書に開示されるポリアミドは、ホモポリマー又はコポリマーであり、本明細書に

50

おける用語コポリマーは、２種以上のアミド及び／又はジアミド分子の繰り返し単位を有するポリアミドである。ホモポリマー及びコポリマーは、それらの各々の繰り返し単位によって、識別される。本明細書に開示されるコポリマーに関して、コポリマー中に存在する繰り返し単位のモル％の高い順に、繰り返し単位を記載する。以下のリストは、ホモポリマー及びコポリマーポリアミド（ＰＡ）中のモノマー及び繰り返し単位を識別するために使用される略記を例示する。

H M D      ヘキサメチレンジアミン（又は二酸との組み合わせで使用される場合は６）

T          テレフタル酸

A A        アジピン酸

D M D      デカメチレンジアミン

6          - カプロラクタム

D D A      セバシン酸

D D D A    ドデカンジオン酸

I          イソフタル酸

M X D      メタ - キシリレンジアミン

T M D      １，４ - テトラメチレンジアミン

4 T        T M D 及び T から形成されるポリマー繰り返し単位

6 T        H M D 及び T から形成されるポリマー繰り返し単位

D T        ２ - M P M D 及び T から形成されるポリマー繰り返し単位

M X D 6    M X D 及び A A から形成されるポリマー繰り返し単位

6 6        H M D 及び A A から形成されるポリマー繰り返し単位

1 0 T      D M D 及び T から形成されるポリマー繰り返し単位

4 1 0      T M D 及び D D A から形成されるポリマー繰り返し単位

5 1 0      １，５ - ペンタンジアミン及び D D A から形成されるポリマー繰り返し単位

6 1 0      H M D 及び D D A から形成されるポリマー繰り返し単位

6 1 2      H M D 及び D D D A から形成されるポリマー繰り返し単位

6          - カプロラクタムから形成されるポリマー繰り返し単位

1 1        １１ - アミノウンデカン酸から形成されるポリマー繰り返し単位

1 2        １２ - アミノドデカン酸から形成されるポリマー繰り返し単位

【 0 0 1 4 】

但し、当技術分野では、単独で使用される場合の用語「６」は、- カプロラクタムから形成されるポリマー繰り返し単位を示す。或いは、二酸（例えば、T）との組み合わせで使用される場合（例えば、6 T）の「６」は、H M D を指す。ジアミン及び二酸を含んでなる繰り返し単位において、ジアミンは、最初に明示される。更に、「６」が、ジアミンとの組み合わせで使用される場合（例えば、6 6）、最初の「６」は、ジアミン H M D を指し、２番目の「６」は、アジピン酸を指す。更に、他のアミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位は、炭素原子の個数を示す単一の数として表される。

【 0 0 1 5 】

コポリマー繰り返し単位は、斜線（つまり／）によって、分離される。例えば、ポリ（ヘキサメチレンドデカンジアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド）は、P A 6 1 2 / 6 T（7 5 / 2 5）と略記され、括弧内の値は、コポリマー中の各繰り返し単位のモル％繰り返し単位である。

【 0 0 1 6 】

多層チューブの第一層は、

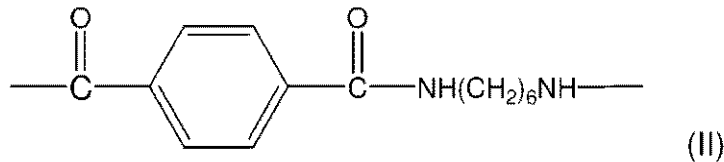
a 1 ) その繰り返し単位が、約 6 0 ~ 約 8 5 モルパーセント、好ましくは 6 8 ~ 8 2 モルパーセントの式

- C ( O ) ( C H <sub>2</sub> )<sub>m</sub> C ( O ) N H ( C H <sub>2</sub> )<sub>6</sub> N H - ( I )

[ 式中、m は、8 及び／又は 1 0 である ] の繰り返し単位と、約 1 5 ~ 約 4 0 モルパーセント、好ましくは約 1 8 ~ 3 2 モルパーセントの式

【 0 0 1 7 】

## 【化 2】



## 【 0 0 1 8 】

の繰り返し単位とから本質的になる約 25 ~ 100 重量パーセント、好ましくは約 35 ~ 90 重量パーセント、そして更に好ましくは 40 ~ 70 重量パーセントの半芳香族ポリアミドと、

10

a 4) 0 ~ 40 重量パーセント、好ましくは 5 ~ 35 重量パーセント及び 5 ~ 30 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミド (脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位を有し、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6 個以下の炭素原子を有する) と

を含んでなる第一層組成物を含んでなる。好ましくは脂肪族ホモポリアミドは、280 以下の融点を有する。

## 【 0 0 1 9 】

第一層組成物に有用な半芳香族ポリアミドの合成、塩応力腐食割れ (SSCC) 及び耐破裂圧性は、米国特許出願公開第 2010/0233402 号明細書に開示され、引用されて本明細書に援用されている。

20

## 【 0 0 2 0 】

脂肪族ホモポリアミドは、PA6、PA66、PA610、PA612 からなる群から選択されてもよい。脂肪族ホモポリアミドは、PA610 でも PA612 でもよく、脂肪族ホモポリアミドは、第一層組成物に使用されるならば、a 1 において使用される式 (1) の繰り返し単位と同じ繰り返し単位を有してもよい。

## 【 0 0 2 1 】

第一層組成物中の a 1 : a 4 の比、つまり、半芳香族ポリアミド : 脂肪族ホモポリアミドの比は、約 80 : 20 ~ 約 40 : 60、約 80 : 20 ~ 約 50 : 50、又は約 80 : 20 ~ 約 60 : 40 であってよい。

30

## 【 0 0 2 2 】

多層チューブの第二層は、50 ~ 100 重量パーセントのポリ (カプロラクタム) を含んでなる第二層組成物を含んでなる。

## 【 0 0 2 3 】

第一層組成物及び / 又は第二層組成物は、0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、a 2 及び b 2 をそれぞれ含有してもよい。他の実施形態は、10 ~ 30 重量パーセント又は 10 ~ 25 重量パーセントのポリマー強化剤を含有する場合もある。

## 【 0 0 2 4 】

ポリマー強化剤は、ポリマーであり、典型的には 25 未満の融点及び / 又はガラス転移点を有するエラストマーであり、或いはゴム様であり、即ち約 10 J / g 未満、更に好ましくは約 5 J / g 未満の融解熱 (ASTM 法 D 3418 - 82 により測定) を有し、及び / 又は 80 未満、更に好ましくは約 60 未満の融点を有する。ポリエチレン標準を用いてゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した場合、ポリマー強化剤が、約 5,000 以上、更に好ましくは約 10,000 以上の重量平均分子量を有するのが好ましい。

40

## 【 0 0 2 5 】

ポリマー強化剤は、官能化強化剤でも非官能化強化剤でも、その 2 つのブレンドでもよい。

## 【 0 0 2 6 】

官能化強化剤は、ポリアミドと反応可能である反応性官能基に結合する。このような官能基は、通常、既存のポリマー上に低分子をグラフトすることにより、或いはポリマー強

50

化剤の分子が共重合によって作られる場合、所望の官能基を含有するモノマーを共重合することにより、ポリマー強化剤に「結合」される。グラフト化の例として、無水マレイン酸が、炭化水素ゴム（例えば、エチレン／プロピレン／ジエンコポリマー等）又はオレフィンコポリマー（例えば、エチレン／ $\alpha$ -オレフィンコポリマー等）上に、フリーラジカルグラフト技術を用いて、グラフトされる場合もある。本明細書において、 $\alpha$ -オレフィンとは、末端二重結合を有する直鎖オレフィン（例えば、プロピレン、1-ヘキセン又は1-オクテン等）である。結果として生成されたグラフト化ポリマーは、ポリマーに結合した無水カルボン酸及び／又はカルボキシル基を有する。

#### 【0027】

エチレンコポリマーは、ポリマー強化剤の一例であり、官能基がポリマー（例えば、適切な官能基を含有する、エチレンと（メタ）アクリレートモノマーのコポリマー）に共重合される。本明細書において、用語（メタ）アクリレートとは、化合物が、アクリレート、メタクリレート、又はその2つの混合物のいずれかであってよいことを意味する。有用な（メタ）アクリレート官能性化合物として、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、及び2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。エチレン及び官能化（メタ）アクリレートモノマーに加えて、他のモノマー（例えば、無水マレイン酸、酢酸ビニル、非官能化（メタ）アクリレートエステル（例えば、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート及びシクロヘキシル（メタ）アクリレート等））も、このようなポリマーに共重合されてもよい。ポリマー強化剤には、米国特許第4, 174, 358号明細書に記載されるポリマー強化剤が含まれ、それは、引用されて本明細書に援用されている。

#### 【0028】

別の官能化強化剤は、カルボン酸の金属塩を有するポリマーである。このようなポリマーは、カルボキシル又は無水カルボン酸を含有する化合物をグラフト化して或いは共重合して、ポリマーにそれを結合することにより、作製されうる。この種類の有用な物質として、E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, DE 19898 USAから入手可能なSurllyn（登録商標）イオノマーと、上述の金属中和された無水マレイン酸グラフト化エチレン／ $\alpha$ -オレフィンのポリマーが挙げられる。これらのカルボン酸塩の好適な金属カチオンとして、Zn、Li、Mg及びMnが挙げられる。

#### 【0029】

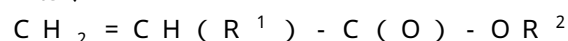
本発明に有用なポリマー強化剤として、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）又は不飽和の無水カルボン酸でグラフトされた直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンコポリマー、不飽和の無水カルボン酸でグラフトされたエチレン／ $\alpha$ -オレフィン又はエチレン／ $\alpha$ -オレフィン／ジエンコポリマー、コア-シェルポリマー、及び本明細書において定義される非官能化強化剤からなる群から選択される強化剤が挙げられる。

#### 【0030】

本明細書において、用語エチレンコポリマーには、エチレンターポリマー及びエチレンマルチポリマー（つまり、4種以上の繰り返し単位を有する）が含まれる。本発明においてポリマー強化剤として有用なエチレンコポリマーとして、式E/X/Y〔式中、

Eは、エチレンから形成されるラジカルであり、

Xは、



（式中、 $\text{R}^1$ は、H、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5$ であり、 $\text{R}^2$ は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基である）、酢酸ビニル、及びそれらの混合物から形成されるラジカルからなる群から選択され、Xは、0～50重量%のE/X/Yコポリマーを含んでなり、

Yは、一酸化炭素、二酸化硫黄、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエステル、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、イタコン酸、フマル酸、フマル酸モノエステル及び前記記載の酸のカリウム塩、ナトリウム塩、亜鉛塩、グリ

10

20

30

40

50

シジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート及びグリシジルビニルエーテルからなる群から選択されるモノマーから形成される1つもしくは複数のラジカルであり、Yは、E/X/Yコポリマーの0.5~35重量%、好ましくはE/X/Yコポリマーの0.5~20重量パーセントであり、そしてEは、残りの重量パーセントであり、好ましくは、E/X/Yコポリマーの40~90重量パーセントを含んでなる]のエチレンコポリマーからなる群から選択されるエチレンコポリマーが挙げられる。

#### 【0031】

官能化強化剤が、最小約0.5、更に好ましくは1.0、非常に好ましくは約2.5重量パーセントの、繰返し単位及び/又は官能基又はカルボン酸塩(金属を含む)を含有するグラフト化分子を含有し、最大約15、更に好ましくは約13、そして非常に好ましくは約10重量パーセントの、官能基又はカルボン酸塩(金属を含む)を含有するモノマーを含有するのが好適である。任意の好適な最小量と任意の好適な最大量とが組み合わされて、好適な範囲が形成されうると理解されたい。官能化ポリマー強化剤及び/又は複数種のポリマー強化剤に複数種の官能性モノマーが存在してもよい。一実施形態において、ポリマー強化剤は、約2.5~約10重量パーセントの、官能基又はカルボン酸塩(金属を含む)を含有する繰返し単位を含んでなる。別の実施形態において、ポリマー強化剤は、約0.5~1.5重量パーセントの官能性モノマーをグラフト単位として含んでなる。

#### 【0032】

組成物の強靱性は、官能化強化剤の量及び/又は官能基及び/又は金属カルボキシル基の量を増やすことにより、増大される場合が多いことが判明されている。しかしながら、組成物が、架橋(熱硬化)しうる時点まで、殊に最終部品の形状が獲得されるまで、及び/又は最初に溶解する強化剤が互いに架橋しうるまでは、好ましくはこれらの量を増大させるべきではない。これらの量を増大することにより、溶融粘性も増大される場合もあり、その溶融粘性も、好ましくは押出又は成形が困難になるほど増大させるべきではない。

#### 【0033】

非官能化強化剤も、官能化強化剤に加えて存在してもよい。非官能化強化剤として、エチレン/ -オレフィン/ジエン(EPM)ゴム、ポリエチレン(PE)及びポリプロピレンを含むポリオレフィン、及びエチレン/ -オレフィン(EP)ゴム(例えば、エチレン/1-オクテンコポリマー等)、及びDow Chemical, Midland MichigianからENGAGE(登録商標)ブランドで市販されているコポリマー等のポリマーが挙げられる。他の非官能性強化剤として、ポリスチレン、及びスチレン系ブロックコポリマー(アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-水素化イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエンスチレンコポリマー、及びスチレン-水素化ブタジエンスチレンコポリマーを含む)が挙げられる。例えば、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン、又はABSは、スチレンとアクリロニトリルをポリブタジエンの存在下で重合することにより作製されるターポリマーである。その割合は、15~35%のアクリロニトリル、5~30%のブタジエン、及び40~60%のスチレンの範囲で変わることが可能である。その結果として、より短い鎖のポリ(スチレンアクリロニトリル)と交差した長鎖のポリブタジエンとなる。

#### 【0034】

本発明に有用な他のポリマー強化剤は、上に開示したエチレンコポリマーを含んでなる(ビニル芳香族モノマー)コア(そのコアは任意選択的に架橋され、ビニル芳香族モノマー(例えば、スチレン)を任意選択的に含有してもよい)と、シェル(ポリメチルメタクリレートを含みうる別のポリマーを含み、任意選択的にエポキシ又はアミンを含む特定の官能基を含有する)とを有している。コア-シェルポリマーは、多層で構成されてよく、米国特許第4180529号明細書に記載されるタイプの多段階の連続した重合技術により調製されうる。各連続段階は、前の重合段階の存在において、重合される。従って



、各層は、すぐ次の段階の上面に層として重合される。

【0035】

ポリマー強化剤が使用される場合、その最小量は、溶融ブレンドされた熱可塑性組成物の0.5重量パーセント、好ましくは6重量パーセント、更に好ましくは約10重量パーセントであり、一方ポリマー強化剤の最大量は、約40重量パーセントである。任意の最小量を任意の最大量と組み合わせて好適な重量範囲を形成することができることを理解されたい。

【0036】

有用なポリマー強化剤として、

(a) エチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、及び任意選択的に1種もしくは複数種の(メタ)アクリレートエステルのコポリマー、

(b) 不飽和の無水カルボン酸(例えば、無水マレイン酸等)でグラフトされたエチレン/オレフィン又はエチレン/オレフィン/ジエン(E P D M)コポリマー、

(c) エチレン、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、及び任意に1種もしくは複数種の(メタ)アクリレートエステルのコポリマー、

(d) Zn、Li、Mg又はMn化合物と反応して対応するイオノマーを形成する、エチレンとアクリル酸のコポリマーが挙げられる。

【0037】

第一層組成物及び/又は第二層組成物は、0~15重量パーセントの可塑剤、a3とb3をそれぞれ含んでもよい。他の実施形態は、6~12重量パーセント、及び6~9重量パーセントの可塑剤を含んでもよい。可塑剤は、ポリアミドと相溶性であるのが好ましいだろう。適切な可塑剤の例として、スルホンアミド、好ましくは芳香族スルホンアミド(例えば、ベンゼンスルホンアミド及びトルエンスルホンアミド等)が挙げられる。適切なスルホンアミドの例として、N-アルキルベンゼンスルホンアミド及びトルエンサホンアミド(toluenesulfonamides)(例えば、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)が挙げられる。好適には、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-エチル-o-トルエンスルホンアミド、及びN-エチル-p-トルエンスルホンアミドである。第二層組成物に好適な可塑剤は、カプロラクタムモノマーである。

【0038】

可塑剤は、ポリマーを可塑剤と及び任意に他の原料と溶融ブレンドすることにより、或いは重合中に溶融ブレンドすることにより、組成物に組み込まれてもよい。可塑剤が、重合中に組み込まれるならば、ポリアミドモノマーは、重合サイクルを開始する前に、1種もしくは複数種の可塑剤とブレンドされ、そのブレンドは、重合反応器に導入される。別の方法として、重合サイクル中に可塑剤を反応器に加えることが可能である。

【0039】

第一層組成物及び/又は第二層組成物は、添加剤(a5及びb4)を総量で0~5重量パーセントそれぞれ含んでもよい。添加剤として、着色料、酸化防止剤(例えば、ヒンダードフェノール及び二級芳香族アミン等)、熱安定剤(例えば、銅塩等)、光安定剤(例えば、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)等)、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される添加剤が挙げられうる。このような添加剤は、生成される物質の所望の特性に基づいた慣用量で加えられることができ、所望の特性に対するこれらの量の調整は、当業者の知識の範囲内である。

【0040】

第一層組成物及び/又は第二層組成物は、第一層組成物又は第二層組成物の総重量に基づいて0~25重量パーセントの充填材又は補強剤を含んでもよい。充填材は、無機物の充填材(例えば、タルク、雲母、粘土、CaCO<sub>3</sub>又はTiO<sub>2</sub>等)であってよい。補強剤は、フィラメント(例、ガラス繊維等)であってよい。

## 【 0 0 4 1 】

添加剤、充填材及び補強剤は、存在する場合、任意の公知の方法を用いて溶融ブレンドすることにより、本発明に使用されるポリアミド組成物に組み込まれてもよい。溶融ミキサー（例えば、シングル又はツイン - スクリュー押出機、ブレンダー、混練機、B a n b u r y ミキサー等）を用いて、成分材料を均一に混合して、ポリアミド組成物を得てもよい。或いは、材料の一部を溶融ミキサー内で混合した後、残りの材料を加えて、均一になるまで更に溶融混合してもよい。

## 【 0 0 4 2 】

多層チューブ補強用の任意の編み層は、ポリエステル、K e v l a r（登録商標）アラミド繊維及び鋼線を含む。編み層は、多層チューブの外層又は内層になることができる。

10

## 【 0 0 4 3 】

多層チューブの第一層が外層で、そのチューブの第二層が内層であるのが好ましい。別の方法として、いくつかの用途に関して、多層チューブの第一層が内層で、そのチューブの第二層が外層であってもよい。

## 【 0 0 4 4 】

A ) 第一層であって、

a 1 ) その繰り返し単位が、約 6 0 ~ 約 8 5 モルパーセントの式

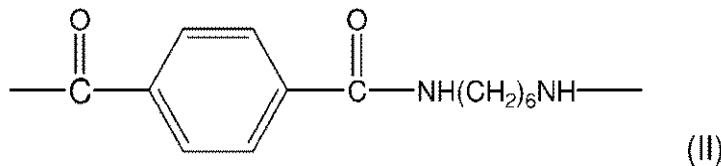
- C ( O ) ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> C ( O ) N H ( C H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N H - ( I )

[ 式中、m は、8 及び / 又は 1 0 である ] の繰り返し単位と、約 1 5 ~ 約 4 0 モルパーセントの式

20

## 【 0 0 4 5 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 4 6 】

の繰り返し単位から本質的になる約 2 5 ~ 1 0 0 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、

30

a 2 ) 0 ~ 4 0 重量パーセントのポリマー強化剤、

a 3 ) 0 ~ 1 5 重量パーセント（好適な範囲 6 ~ 1 2 及び 6 ~ 9 重量パーセント）の可塑剤、

a 4 ) 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位を有する 0 ~ 4 0 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミドであって、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6 個以下の炭素原子を有する脂肪族ホモポリアミド、

a 5 ) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤、

を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層と、

40

B ) 第二層であって、

b 1 ) 5 0 ~ 1 0 0 重量パーセントのポリ（カプロラクタム）、

b 2 ) 0 ~ 4 0 重量パーセントのポリマー強化剤、

b 3 ) 0 ~ 1 5 重量パーセントの可塑剤、

b 4 ) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤

を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、

の共押出溶融ブレンドを含んでなり、

但し、第一層と第二層が、直接接触し、その重量パーセントが、第一層組成物と第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく多層チューブを提供するための方法が、更に提供される。

50

## 【 0 0 4 7 】

その方法の他の実施形態には、多層チューブの実施形態に関して開示した、a 1 ) ~ a 5 ) 及び b 1 ) ~ b 4 ) における変形形態が含まれる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明において、記載される用語「直接接触」とは、他の材料（例えば、粘着剤層又は結合層等）が全く存在しないかもしくは殆ど存在しないで、第一層と第二層を隔てることを意味する。これにより、第一層と第二層が十分に接触してその結果、第一層と第二層がそれらの長さに沿って一緒に接着することを意味する。これにもかかわらず、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、これらの第一層と第二層の間に材料を挿入することが可能である。これらの第一層及び第二層は、ポリアミド6の層を含んでなる他の公知の多層チューブと対比して、著しく向上した接着を有する界面を提供する。共押出プロセスは、第一層組成物と第二層組成物の溶融ブレンドを押出し、層は、溶融物中に結合される。

10

## 【 0 0 4 9 】

ポリ（カプロラクタム）を含んでなる第二層組成物と直接接触している第一層組成物を共押出することにより、接着剤の必要性も結合層の必要性もなくなる。本明細書に開示される共押出プロセスは、結合層を含む共押出プロセスと比べると、単純であり、結合層の材料のコストが削除される。結合層の材料は、使用される場合、高温に耐えることができないことが多いので、多層チューブが作動できる最高温度が制限される。結合層を取り除くことにより、多層チューブの温度性能も、向上する。

20

## 【 0 0 5 0 】

本明細書に開示されるプロセスによって提供される押出された熱可塑性チューブは、1 つもしくは複数の以下（道路用塩に対する耐性、水及び冷却剤（例えば、グリコール溶液、燃料、アルコール、オイル、含塩素水等）による加水分解に対する耐性、殊に寒冷環境下での高い耐衝撃性、及び従来の金属又はゴムホースと比較すると著しい重量減少）の必要性を満たす、多くの車両、工業及び消費者製品の構成要素での用途を有しうる。特定の押出された熱可塑性チューブは、自動車冷却剤ライン、燃料ライン、オイルライン、トラックエアブレイキチューブからなる群から選択される。

## 【 0 0 5 1 】

本発明は、以下の実施例によって更に例証される。以下の実施例は、例証することだけを目的とし、本発明を実施例に限定するためには用いられないことを理解されたい。

30

## 【 0 0 5 2 】

方法

配合方法

9 つのバレルセグメントを有する 2 5 m m の W & P ツインスクリュウ押出機内で溶融ブレンドすることにより、第一層組成物の溶融ブレンドを調製した。押出機は、上流の溶融ゾーンと下流の溶融ブレンドゾーンに混錬及び混合要素を組み込んだツインスクリュウを備えている。全てのポリマーペレット及び添加剤粉末を事前にブレンドし、押出機の主な供給口で名目上 3 0 0 g m / 分の速さで供給した。可塑剤が存在する場合、およそ中間点下流で、事前に溶融したブレンド中に可塑剤を注入した。供給口で 2 0 0 の所望の温度分布まで、前端で 2 4 0 ~ 2 5 0 の範囲の温度まで、バレルを加熱した。スクリュウ rpm は、概して 3 0 0 であった。溶融ブレンドゾーンの正に下流で、真空ベントを施し、揮発性物質をガス抜きした。2 つのホールダイを介して、溶融物を押出し、粒状に造粒した。

40

## 【 0 0 5 3 】

第二層組成物のペレットを市販品から調達した。

## 【 0 0 5 4 】

引っ張り特性及び曲げ特性を特徴付ける A S T M D 6 3 8 （タイプ I V ）及び A S T M D 7 9 0 規格によって、1 8 0 トンの N i s s e i 射出成形機を用いて、造粒したブレンドを試験片に射出成形した。成形に関して、2 2 0 ~ 2 4 0 のバレル温度分布を用い、成形温度は、7 0 であった。

50

## 【0055】

A S T M D 6 3 8 規格により、I n s t r o n 引っ張り試験機モデル 4 4 6 9 で、クロスヘッド速度 5 0 m m / 分で、引っ張り特性（降伏応力及び破断点伸び）を測定した。A S T M D 7 9 0 規格により、同じ試験機で、支持範囲 5 0 m m 及びクロスヘッド速度 1 . 3 m m / 分で、三点曲げ弾性率を測定した。

## 【0056】

材料

ポリアミド

以下の手順を用いて、名目上 1 2 0 0 k g のポリマー生産能力を有するオートクレーブ内で、P A 6 1 2 / 6 T 7 5 / 2 5 を調製した。

10

## 【0057】

水に溶かしたヘキサメチレンジアミン及びドデカンジオン酸から、およそ 4 5 重量パーセント濃度のポリアミド 6 1 2 塩溶液を調製し、p H を 7 . 6 ± 0 . 1 に調節した。水に溶かしたヘキサメチレンジアミン及びテレフタル酸から、およそ 2 5 重量パーセントのポリアミド 6 T 塩溶液を調節し、p H を 8 . 7 ± 0 . 1 に調節した。4 5 重量%のポリアミド 6 1 2 塩溶液（1 9 2 7 k g）、2 5 重量%のポリアミド 6 T 塩溶液（9 3 7 k g）、8 0 重量パーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する水溶液 8 3 0 0 g、1 0 重量%の C a r b o w a x 8 0 0 0 を含有する水溶液 2 4 8 g 及び氷酢酸 3 1 0 6 g を蒸発装置に装入した。次に、塩溶液をおよそ 7 0 重量%まで濃縮した後、オートクレーブに装入した。3 リットルの水に溶かした次亜リン酸ナトリウム（3 4 g）も同様に添加容器を介してオートクレーブに加えた。次に、圧力を 1 . 7 2 M P a（2 5 0 p s i）まで上昇させる間、オートクレーブ内の塩溶液を加熱し、その時点で、水蒸気をベントして、圧力を 1 . 7 2 M P a に維持し、バッチの温度が 2 5 0 に達するまで、加熱を続けた。次に、圧力を徐々に減少させ、5 5 ~ 6 9 k P a（絶対）（8 ~ 1 0 p s i a）の範囲に到達させ、同時にバッチの温度を 2 6 5 ~ 2 7 5 まで更に上昇させた。次に、圧力をおよそ 6 9 k P a（絶対）（1 0 p s i a）に維持し、温度を 2 6 5 ~ 2 7 5 に約 2 0 分間保った。最後に、ポリマー熔融物をストランドに押出し、冷却して、ペレットに切断した。そのコポリアミドは、1 . 2 ~ 1 . 4 の範囲の I V を有した。

20

## 【0058】

他の P A 6 1 2 / 6 T 組成物を作製するために、所望の酸モル比を実現するようにポリアミド 6 1 2 及びポリアミド 6 T 塩溶液の量を調節した。他の P A 6 1 0 / 6 T 組成物を作製するために、所望の酸モル比を実現するようにポリアミド 6 1 0 及びポリアミド 6 T 塩溶液の量を調節した。

30

## 【0059】

P A 6 1 2 / 6 T（7 5 / 2 5）は、7 5 モル%の繰返し単位 6 1 2 及び 2 5 モル%の繰返し単位 6 T を有するコポリアミドである。

## 【0060】

P A 6 1 2 / 6 T（7 0 / 3 0）は、7 0 モル%の繰返し単位 6 1 2 及び 3 0 モル%の繰返し単位 6 T を有するコポリアミドである。

## 【0061】

P A 6 1 0 / 6 T（8 0 / 2 0）は、8 0 モル%の繰返し単位 6 1 0 及び 2 0 モル%の繰返し単位 6 T を有するコポリアミドである。

40

## 【0062】

P A 6 1 0 / 6 T（6 0 / 4 0）は、6 0 モル%の繰返し単位 6 1 0 及び 4 0 モル%の繰返し単位 6 T を有するコポリアミドである。

## 【0063】

P A 6 1 2 は、E . I . D u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y , W i l m i n g t o n , D e l a w a r e , U S A から入手可能な Z y t e l（登録商標）1 5 8 樹脂である。

## 【0064】

50

PA610は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAから入手可能なZytel (登録商標) RSLC 3090樹脂である。

【0065】

PA 12樹脂は、EMS - Grivory AG, Domat, Switzerlandから、Grilamid L25FVS40として市販されている。

【0066】

PA6T1は、Zytel (登録商標) 7300Tとして市販されている衝撃性を改良したポリ(カプロラクタム)である。

【0067】

PA6T2は、約5重量パーセントの官能化したスチレン - エチレン - ブタジエンスチレン (SEBS) ブロックのポリマー強化剤と約5重量パーセントの (SEBS) ブロックのポリマー強化剤を含む衝撃性を改良したポリ(カプロラクタム)である。

【0068】

ポリマー強化剤

PT - 1は、Exxon LLDPE 1002.09として市販されている、0.918のS.G.と190Cで2gm/10分のMIを有する直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) を示す。

【0069】

PT 2は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAからFusabond (登録商標) MB 226D樹脂として入手可能な無水マレイン酸グラフト化LLDPEを示す。

【0070】

PT - 3は、Dow ChemicalsからEngage (登録商標) 8180樹脂として市販されている、72重量%のエチレンと28重量%の1 - オクテンを有するエチレン - オクテンコポリマーを示す。

【0071】

PT - 4は、E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USAからFusabond N493樹脂として入手可能な無水マレイン酸グラフト化エチレン - オクテンコポリマーを示す。

【0072】

PT - 5は、Nordel (登録商標) 3745P樹脂として市販されている、0.9重量%の無水マレイン酸グラフト化エチレン - プロピレン - ノルボルネンコポリマー (70:29.5:0.5の重量比) を示す。

【0073】

添加剤

可塑剤は、Unitex Chemicals Corporation, Greensboro, NCからUniplex (登録商標) 214可塑剤として入手可能なn - ブチルベンゼンスルホンアミド可塑剤である。

【0074】

Akrochem (登録商標) 383 SWP酸化防止剤は、Akron Chemicalsから入手可能なヒンダードフェノールである。

【0075】

Naugard (登録商標) 445ヒンダードアミンは、Uniroyal Chemical Company, Middlebury, Connから市販されている4,4'ジ( , - ジメチルベンジル)ジフェニルアミンを示す。

【0076】

Irgafos (登録商標) 168は、BASFからのホスフィット酸化防止剤である。

【0077】

10

20

30

40

50

HS 7 : 1 : 1 は、7 : 1 : 1 の重量部の K I : C u I : A l ジステアラートを有する、銅ベースのポリアミド熱安定剤である。

【 0 0 7 8 】

C - B l a c k M B は、A m p a c e t C o r p o r a t i o n , T a r r y t o w n , N Y から市販されている、エチレン / メタクリル酸コポリマーに溶かされた 4 5 重量パーセントのカーボンブラック着色料である。

【 0 0 7 9 】

実施例に使用する層組成物とそれらの物理特性を表 1 に記載する。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

10

表 1 層組成物の物理特性

組成物	A	B	C	PA 12	PA 6 T1	PA 6 T2
PA 612/6T (75/25) (重量%)			42.7			
PA 612/6T (70/30) (重量%)	48.8	46.2				
PA 612 (重量%)	26.3	24.9	28.4			
PA 6 T1 <sup>(2)</sup>					100	
PA 6 T2 <sup>(2)</sup>						100
PA 12 <sup>(2)</sup>				100		
PT-1 (重量%)		12.5	12.5			
PT-2 (重量%)		10	10			
PT-3 (重量%)	7.5					
PT-4 (重量%)	7.5					
PT-5 (25 %)		2.5	2.5			
可塑剤 (重量%)	6					
C-Black MB (重量%)	2	2	2			
安定剤パッケージ <sup>(1)</sup>	1.9	1.9	1.9			
物理特性						
降伏応力 (Mpa)	38	41	43	44	48	68
曲げ弾性率 (Mpa)	970	1300	1350	413	1700	2750
破断点伸び (%)	200	190	180	280	>50	>50

20

30

40

(1) 安定剤パッケージは、0.5 重量%の Akrochem 383SWP、0.5 重量%の Naugard 445、0.5 重量%の Irgafos 168、および 0.4 重量%の HS 711 からなる

(2) 記載される特性は、製造業者が入手可能なデータシートによるものである

【実施例】

【 0 0 8 1 】

実施例 1 ~ 6

実施例 1 ~ 6 は、表 2 に記載され、外層と内層を含んでなる二層チューブの共押出を例証する。名目上のチューブ O D は、8 m m で、壁厚は、名目上 1 : 1 の内層と外層の比を有して 0 . 8 m m であった。

50

## 【 0 0 8 2 】

32mm Polysystems 押出機、25mm Barmag 押出機及び16mm Randcastle 押出機からなる3台の押出機チューブの共押出の構成を使用した。14mm ボディ X 11.5mm のIDを有する共押出ダイと、9mm のIDを有するプレート型の真空サイジング装置とを使用した。Killion PVT3 真空タンクとConnaire プーラーを使用した。外層のための溶融物を供給する Polysystems 押出機と、内層のための同一組成物を供給する Barmag と Randcastle の両押出機とを用いて、二層チューブを作製した。供給口からの温度は、名目上195 で、ダイの末端で約230 まで上昇した。名目上8mm のOD X 0.8mm の壁を有するチューブをライン速度3.7m / 分で押出し、冷却水槽内で50mm の水真空を用いて上記の寸法にサイジングした。

10

## 【 0 0 8 3 】

チューブから125mm 長さ X 6mm 幅のストリップに切断し、層を手動で引き離して、接着を評価した。

## 【 0 0 8 4 】

表2の接着結果は、実施例1～6で、PA612 / 6T (70 / 30) を含んでなる組成物A～Cが、PA6を含んでなる第二層に直接熔融結合されて、接着剤も結合層も使用しないで卓越した接着を呈することを示す。比較例C1は、PA6を含んでなる第二層に直接結合されるPA12は全く接着性を示さないことを示す。

20

## 【 0 0 8 5 】

## 【表2】

表2 二層チューブの実施例および比較例

実施例	第一層(外)組成物	第二層(内)組成物	接着評価
E1	A	PA6 T1	強い接着
E2	A	PA6 T2	強い接着
E3	B	PA6 T1	強い接着
E4	B	PA6 T2	強い接着
E5	C	PA6 T1	強い接着
E6	C	PA6 T2	強い接着
C1	PA12	PA6 T1	接着しない – 層はバラバラに壊れる

30

強い接着 = 層の引き離しが不可能

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1. 多層チューブであって、

A) 第一層であって、

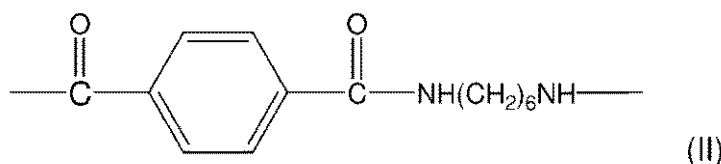
a1) その繰り返し単位が、約60～約85モルパーセントの式

40

- C (O) (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> C (O) NH (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> NH - (I)

[ 式中、mは、8及び/又は10である ] の繰り返し単位と、約15～約40モルパーセントの式

## 【化1】



50

の繰り返し単位から本質的になる約 25 ~ 100 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、  
 a 2 ) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、  
 a 3 ) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、  
 a 4 ) 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位を有する 0 ~ 40 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミドであって、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6 個以下の炭素原子を有する脂肪族ホモポリアミド、

a 5 ) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤、

を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層と、

B ) 第二層であって、

b 1 ) 50 ~ 100 重量パーセントのポリ(カプロラクタム)、

b 2 ) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、

b 3 ) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、

b 4 ) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤

を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、

を含んでなり、

但し、前記第一層と第二層が、直接接触し、前記重量パーセントが、前記第一層組成物と前記第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく多層チューブ。

2 . 前記半芳香族ポリアミド繰り返し単位が、約 68 ~ 約 82 モルパーセントの式 ( I ) と、約 18 ~ 32 モルパーセントの前記式 ( I I ) の繰り返し単位とから本質的になる 1 に記載の多層チューブ。

3 . m が 10 である 1 に記載の多層チューブ。

4 . a 4 ) が存在し、前記第一層組成物中の a 1 : a 4 の比が、約 80 : 20 ~ 約 40 : 60 である 1 に記載の多層チューブ。

5 . 多層チューブを提供する方法であって、

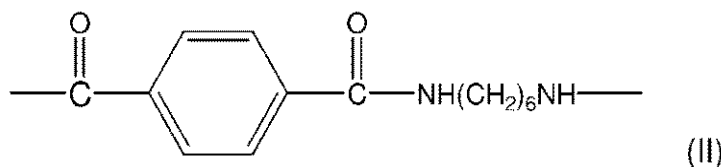
A ) 第一層であって、

a 1 ) その繰り返し単位が、約 60 ~ 約 85 モルパーセントの式

- C ( O ) ( C H <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> C ( O ) N H ( C H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N H - ( I )

[ 式中、m は、8 及び / 又は 10 である ] の繰り返し単位と、約 15 ~ 約 40 モルパーセントの式

【化 2】



の繰り返し単位から本質的になる約 25 ~ 100 重量パーセントの半芳香族ポリアミド、  
 a 2 ) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、  
 a 3 ) 0 ~ 15 重量パーセント ( 好適な範囲 6 ~ 12 及び 6 ~ 9 重量パーセント ) の可塑剤、

a 4 ) 脂肪族ジアミン及び脂肪族ジカルボン酸、アミノ酸又はラクタムから誘導される繰り返し単位を有する 0 ~ 40 重量パーセントの脂肪族ホモポリアミドであって、前記脂肪族ジアミン、アミノ酸又はラクタムは、6 個以下の炭素原子を有する脂肪族ホモポリアミド、

a 5 ) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤、

を含んでなる第一層組成物を含んでなる第一層と、



- B) 第二層であって、
- b 1) 50 ~ 100 重量パーセントのポリ(カプロラクタム)、
  - b 2) 0 ~ 40 重量パーセントのポリマー強化剤、
  - b 3) 0 ~ 15 重量パーセントの可塑剤、
  - b 4) 着色料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、及び成核剤からなる群から選択される 0 ~ 5 種の添加剤
- を含んでなる第二層組成物を含んでなる第二層と、  
の共押出溶融ブレンドを含んでなり、  
但し、前記第一層と第二層が、直接接触し、前記重量パーセントが、前記第一層組成物と前記第二層組成物の総重量にそれぞれ基づく方法。
6. 前記半芳香族ポリアミド繰り返し単位が、約 68 ~ 約 82 モルパーセントの式 (I) と約 18 ~ 32 モルパーセントの前記式 (II) の繰り返し単位から本質的になる 5 に記載の方法。
7. m が 10 である 5 に記載の方法。
8. a 4) が存在し、前記第一層組成物中の a 1 : a 4 の比が、約 80 : 20 ~ 約 40 : 60 である 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00  
B 2 9 L 23/00 (2006.01) B 2 9 L 23:00

(72)発明者 エイチ・チュル リー  
カナダ エル5 ブイ 1 エイチ9 オンタリオ ミシソーガ カルモア クレセント 6 2 7 6

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表2008-517814(JP,A)  
特許第4480718(JP,B2)  
特許第4522406(JP,B2)  
特表2012-520380(JP,A)  
特表2009-523630(JP,A)  
特表2009-524711(JP,A)  
特表2002-502441(JP,A)  
特表2006-508832(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
B 2 9 C 4 7 / 0 0 - 4 7 / 9 6  
F 1 6 L 9 / 0 0 - 1 1 / 2 6