

# 用于传送流体的基于聚酰胺的多层管

申请号：[200580048258.8](#)

申请日：2005-12-19

申请(专利权)人 [阿克马法国公司](#)

地址 [法国皮托](#)

发明(设计)人 [盖利](#) [贝勒特](#) [尼古拉斯](#) [阿莫鲁克斯](#) [弗雷德里克](#) [佩里](#)

主分类号 [F16L11/127\(2006.01\)I](#)

分类号 [F16L11/127\(2006.01\)I](#) [B60K15/01\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [101120196A](#)

公开(公告)日 [2008-02-06](#)

专利代理机构 [北京市柳沈律师事务所](#)

代理人 [宋莉](#) [贾静环](#)



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101120196 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200580048258.8

(22) 申请日 2005.12.19

(30) 优先权数据

0413633 2004.12.21 FR

60/647,280 2005.01.26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/013928 2005.12.19

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/066944 EN 2006.06.29

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国皮托

(72) 发明人 盖利·贝勒特

尼古拉斯·阿莫鲁克斯

弗雷德里克·佩里

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 贾静环

(51) Int. Cl.

F16L 11/127(2006.01)

B60K 15/01(2006.01)

(56) 对比文件

US 5219003 A, 1993.06.15, 全文.

CN 1137974 A, 1996.12.18, 全文.

CN 1264336 A, 2000.08.23, 全文.

US 2003/0124288 A1, 2003.07.03, 说明书第 27-33, 57-60, 91-95, 98, 102, 120, 139-142, 139-172 段.

US 2002/0012806 A1, 2002.01.31, 权利要求 1, 11-12.

EP 1496299 B1, 2005.01.12, 权利要求 1, 4-6, 12-14, 说明书第 62-67, 79-82. 107 段.

审查员 陈正军

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于传送流体的基于聚酰胺的多层管

具有 6 至 110mm 的外径和大约 0.5 至 5mm 的厚度。

(57) 摘要

本发明涉及一种多层管,所述多层管沿其径向从外向内包括:由聚酰胺制成的外层(1),连接物层(2),任选的 EVOH 层(3),任选的连接物层,由 PA12、PA6 或具有 PA6 基体和分散的聚烯烃相的 PA6-聚烯烃混合物制成的内层(4),这些层是相继的,并在其各自接触区域内相互粘合,其中所述连接物层(2)包括:1 至 50 重量%的选自弹性体和极低密度聚乙烯的冲击改性剂,所述冲击改性剂是完全或部分官能化的,每 99 至 50 重量%的至少一种共聚酰胺 6/12。内层是与传送的流体接触的层。根据本发明的一个实施方案,内层(4)包含导电材料,产生小于  $10^6 \Omega$  的表面电阻率。根据本发明的另一个实施方案,内层(4)基本不含导电材料,且该管包括粘合到层(4)上的层(4a),该层由聚酰胺制成并包含导电材料,产生小于  $10^6 \Omega$  的表面电阻率。该层(4a)成为内层。这些管可以

1. 多层管,沿其径向从外向内由如下组成:
  - 由聚酰胺制成的外层 (1),
  - 连接物层 (2),包括:
    - 1 至 50 重量%的选自 SBS、SIS、SEBS 嵌段共聚物、乙烯 / 丙烯弹性体、乙烯 / 丙烯 / 二烯弹性体和极低密度聚乙烯的冲击改性剂,所述冲击改性剂完全或部分官能化,
    - 每 99 至 50 重量%的富含 6 的共聚酰胺 6/12 和富含 12 的共聚酰胺 6/12 的共混物,
  - 任选的 EVOH 层 (3),
  - 任选的连接物层,
  - 由 PA12、PA6 或具有 PA6 基体和分散的聚烯烃相的 PA6- 聚烯烃共混物制成的内层 (4),这些层是相继的,并在其各自接触区域内相互粘合。
2. 根据权利要求 1 的管,其中该富含 6 的共聚酰胺 6/12 和该富含 12 的共聚酰胺 6/12 的重量比为 30/70 至 70/30。
3. 根据权利要求 2 的管,其中该富含 6 的共聚酰胺 6/12 和该富含 12 的共聚酰胺 6/12 的重量比为 40/60 至 60/40。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该内层 (4) 的聚酰胺包含导电材料。
5. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该内层 (4) 基本不含任何导电材料,且该管包含粘合到内层 (4) 上并包含导电材料的内附层 (4a)。
6. 根据权利要求 5 的管,其中该内附层 (4a) 由聚酰胺制成。
7. 根据权利要求 6 的管,其中该内附层 (4a) 中的聚酰胺为 PA12、PA6、冲击改性的 PA6 或具有 PA6 基体和分散的聚烯烃相的 PA6- 聚烯烃共混物。
8. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该连接物层 (2) 的冲击改性剂是用马来酸酐接枝的 EPR 或用马来酸酐接枝的 EPDM。
9. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该富含 6 的共聚酰胺 6/12 分别包括每 50 至 10% 12 单元的 50 至 90 重量% 6 单元,且该富含 12 的共聚酰胺 6/12 分别包括每 50 至 10% 6 单元的 50 至 90 重量% 12 单元。
10. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中每 95 至 60% 的共聚酰胺共混物,该冲击改性剂的比例分别在 5 至 40% 之间。
11. 根据权利要求 10 的管,其中每 95 至 70% 的共聚酰胺共混物,该冲击改性剂的比例分别在 5 至 30% 之间。
12. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该 EVOH 层 (3) 分别包含每 50 至 5% 接枝 EPR 的 50 至 95 重量% EVOH。
13. 根据权利要求 12 的管,其中该 EVOH 层 (3) 分别包含每 40 至 5% 接枝 EPR 的 60 至 95 重量% EVOH。
14. 根据权利要求 13 的管,其中该 EVOH 层 (3) 分别包含每 30 至 5% 接枝 EPR 的 70 至 95 重量% EVOH。
15. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中该内层 (4) 中的分散相的聚烯烃可以是完全或部分官能化的 LLDPE、PE、EPR、EPDM。
16. 根据权利要求 1-3 中任一项的管,其中每 50 至 15% 的分散相,该 PA6 基体分别为

50 至 85 重量%。

17. 根据权利要求 16 的管,其中每 45 至 20%的分散相,该 PA6 基体分别为 55 至 80 重量%。

18. 根据权利要求 15 的管,其中具有 PA6 基体的 PA6-聚烯烃共混物包括,总计 100%:  
50 至 90%的 PA6,

1 至 35%的 HDPE,

1 至 30%的选自该冲击改性剂和聚乙烯的至少一种聚合物 P1,

HDPE 和 P1 中的至少一种是完全或部分官能化的。

19. 根据权利要求 18 的管,其中该具有 PA6 基体的 PA6-聚烯烃共混物包括,总计 100%:

60 至 80%的 PA6,

10 至 30%的 HDPE,

5 至 25%的选自该冲击改性剂和聚乙烯的至少一种聚合物 P1,

HDPE 和 P1 中的至少一种是完全或部分官能化的。

20. 根据上述权利要求任一项的管在汽油输送中的用途。

## 用于传送流体的基于聚酰胺的多层管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于传送流体的基于聚酰胺的管。

[0002] 作为用于传送流体的管的实例,可以提及用于汽油的管,特别是用于将汽油从油箱传送到机动车辆发动机的管。作为流体传送的其它实例,可以提及用于燃料电池、冷却和空气调节用基于 CO<sub>2</sub> 的系统、液压系统、冷却回路、空气调节和中压动力传送系统的流体。本发明还涉及用于压缩空气的空气制动器软管。它们用于将压缩空气输送至设备、机床、各种装置中,还用于大功率车辆的制动回路。

[0003] 由于安全和环保原因,机动车辆制造商要求这些管兼备机械性能(如爆裂强度和柔韧性)以及良好的低温(-40℃)耐冲击性和良好的高温(125℃)强度,以及对烃及其添加剂特别是醇如甲醇和乙醇的极低渗透性。这些管还必须对用于发动机的燃料和润滑油具有良好的耐受性。使用用于热塑性树脂的标准技术,通过共挤出各个层来制造这些管。

[0004] 本发明特别用于输送汽油。

### 背景技术

[0005] 在这些汽油管的规格特征中,五种规格特征特别难以采用简单方式共同获得:

[0006] - 低温(-40℃)耐冲击性 - 管不破裂;

[0007] - 燃料耐受性;

[0008] - 高温(125℃)强度;

[0009] - 极低汽油渗透性;

[0010] - 使用汽油的管的良好尺寸稳定性。

[0011] 在各种结构的多层管中,在进行低温冲击强度标准测试之前,低温冲击强度不可预测。

[0012] 从专利申请 EP0731308 可知用于传送汽油的基于聚酰胺和 EVOH 的管。这些管可具有四层结构,所述四层结构分别包括 PA12 外层、连接物层(其为接枝的聚烯烃)、EVOH 层和与汽油接触的内层,所述内层包括聚酰胺与具有聚酰胺基体的聚烯烃的共混物。

[0013] 专利 EP428833 公开了一种三层管,所述三层管分别包括 PA12 外层、连接物层(其为接枝的聚烯烃)和与汽油接触的 EVOH 内层。

[0014] 专利 EP428834 和 EP470606 公开了一种五层管,所述五层管分别包括 PA12 外层、连接物层(其为接枝的聚烯烃)、PA6 层、EVOH 层和与汽油接触的 PA6 内层。

[0015] 专利 US5038833 公开了一种三层管,所述三层管分别包括 PA12 外层、EVOH 层和与汽油接触的 PA12 内层。

[0016] 专利申请 EP1036967 描述了一种基于聚酰胺的多层管,所述多层管沿其径向从内向外包括:

[0017] - 由聚酰胺或具有聚酰胺基体的聚酰胺-聚烯烃共混物制成的内层。该内层包含分散的导电炭黑填料,产生小于 10<sup>6</sup> Ω 的表面电阻率。

[0018] - 由聚酰胺或具有聚酰胺基体的聚酰胺-聚烯烃共混物制成的中间层。该层不包

含任何导电炭黑或任何明显导电量的炭黑。

[0019] - 连接物层,

[0020] - 聚酰胺外层,

[0021] 这些层是相继的并在它们各自接触区域内相互粘合。

[0022] 专利申请 EP1036968 描述了一种基于聚酰胺的多层管,所述多层管沿其径向从内向外包括:

[0023] - 由聚酰胺  $P_1$  和具有聚酰胺基体的聚烯烃  $PO_1$  的混合物制成的第一层 (1) 或由聚酰胺  $P_1$  制成的第一层,

[0024] - 由 EVOH 制成的层 (2 双 (bis)),

[0025] - 由共聚酰胺制成的层 (2),

[0026] - 由聚酰胺  $P_3$  制成的层 (3),

[0027]  $P_1$  和  $P_3$  可以相同或不同,层 (1)、(2 双)、(2) 和 (3) 是相继的,并在其各自接触区域内相互粘合。

[0028] 专利 EP1162061 描述了一种多层管,所述多层管沿其径向从内向外包括:

[0029] - 由 PA6 制成的层,

[0030] - 由 EVOH 制成的层,

[0031] - 由具有 55% 至 80 重量% 己内酰胺的共聚酰胺 6/12、或聚酰胺 6.10 或 6.12、或 PA6 与 PA12 的共混物制成的层,

[0032] - 由 PA12 制成的层,

[0033] 专利申请 EP1331091 描述了一种基于聚酰胺的管,所述管包括:

[0034] - 由聚酰胺  $P_1$  与具有聚酰胺基体  $P_1$  的聚烯烃  $PO_1$  的共混物制成的第一内层 (1),

[0035] - 任选的由 EVOH 制成的层 (2 双),

[0036] - 由共聚酰胺 6/12 的共混物制成的层 (2),按重量计其中一种包含 6 单元比 12 单元多,而另一种包含 12 单元比 6 单元多,

[0037] - 由聚酰胺  $P_3$  制成的外层 (3),

[0038]  $P_1$  和  $P_3$  可以相同或不同,层 (1)、(2 双)、(2) 和 (3) 是相继的,并在其各自接触区域内相互粘合。

[0039] 专利 EP1243831 公开了一种用于传送流体特别是汽油的管。它分别包括聚酰胺外层、共聚酰胺连接物层、EVOH 层、另一个共聚酰胺连接物层和与汽油接触的聚酰胺内层。

[0040] 现在发现,在以上从外向内包括聚酰胺层、连接物层、任选的 EVOH 层和一个或几个经受冲击或其它类似机械应力的其它层的管中,会出现裂纹并在整个构造体 (structure) 中进行传播 (propagate)。在老化后的完全相同的管中,还暴露出在与连接物层的界面处的粘合问题。

[0041] 我们发现,如果通过向连接物层中添加足量冲击改性剂以改性在聚酰胺层和最后 EVOH 层之间的连接物层,那么在冲击期间,EVOH 层中将具有裂纹发生,但该裂纹将停止在 EVOH 层和冲击改性的连接物层之间的界面处。这使得该构造体耐冲击。我们还发现,当在空气中老化后测量时,在连接物层中添加冲击改性剂有助于改善层之间的粘合。

## 发明内容

- [0042] 本发明涉及一种多层管,所述多层管沿其径向从外向内包括:
- [0043] 由聚酰胺制成的外层(1),
- [0044] 连接物层(2),包括:
- [0045] 1至50重量%的选自弹性体和极低密度聚乙烯的冲击改性剂,所述冲击改性剂是完全或部分官能化的,每99至至少50重量%的共聚酰胺6/12,
- [0046] 任选的EVOH层(3),
- [0047] 任选的连接物层(如果没有层(3),则不使用该最后连接物层)
- [0048] 由PA12、PA6或具有PA6基体和分散的聚烯烃相的PA6-聚烯烃混合物制成的内层(4),
- [0049] 这些层是相继的,并在其各自接触区域内相互粘合。内层是与要传送的流体接触的层。
- [0050] 根据本发明的一个实施方案,内层(4)包含导电材料,产生小于 $10^6\Omega$ 的表面电阻率。
- [0051] 根据本发明的另一个实施方案,内层(4)包含基本不含导电材料且该管包括粘合到层(4)上的层(4a),该层由聚酰胺制成并包含另外的导电材料,产生小于 $10^6\Omega$ 的表面电阻率。该层(4a)成为内层。
- [0052] 层(4)或(4a)或者层(4)和(4a)可包含增塑剂。增塑剂的实例描述于另一段中。它有利地是BBSA。有利的比例是所述层(不包括导电材料,如果有的话)的所有组分重量的6至10%(优选8%)。
- [0053] 这些管可以具有6至110mm的外径和大约0.5至5mm的厚度。
- [0054] 有利地,根据本发明的用于汽油的管具有6至12mm的外径和0.8mm至2.5mm的总厚度。外层(1)的厚度为管总厚度的25至60%。
- [0055] 本发明的管对汽油,特别是烃和它们的添加剂,特别是醇如甲醇和乙醇,或醚如MTBE或ETBE具有极低的渗透性。这些管还呈现良好的对燃料和发动机用润滑油的耐受性。
- [0056] 这种管在低温或高温下呈现非常好的机械性能。
- [0057] 本发明还涉及这些管在汽油输送中的用途。

## 具体实施方式

- [0058] 关于外层(1)的聚酰胺,可以提及PA11和PA12。
- [0059] 还可以提及具有式X.Y/Z或6.Y2/Z的那些,其中:
- [0060] • X由具有6至10个碳原子的脂族二胺缩合产生,
- [0061] • Y由具有10至14个碳原子的脂族二羧酸(carboxylic diacid)缩合产生,
- [0062] • Y2由具有15至20个碳原子的脂族二羧酸缩合产生,
- [0063] • Z由内酰胺、或 $\alpha$ ,  $\Omega$ -氨基酸、单元X1.Y1中的至少一种单体缩合产生,其中X1由脂族二胺缩合产生,Y1由脂族二羧酸缩合产生,
- [0064] • 重量比Z/(X+Y+Z)和Z/(6+Y2+Z)在0和15%之间。可以提及PA6.10(由六亚甲基二胺和癸二酸缩合产生的聚合物)、PA6.12(由六亚甲基二胺和十二烷二酸缩合产生的聚合物)、PA-6,14(具有六亚甲基二胺和C14酸单元)、PA-6,18(具有六亚甲基二胺和

C18 酸单元) 和 PA10.10(由 1,10-癸二胺和癸二酸缩合产生的聚合物)。

[0065] 还可以提及具有式 X/Y, Ar 的聚酰胺, 其中:

[0066] • Y 由具有 8 至 20 个碳原子的脂族二胺缩合产生,

[0067] • Ar 由芳族二羧酸缩合产生,

[0068] • X 由氨基十一酸  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ 、或内酰胺 12 或与单元 Y, X 或单元 Y, I 相对应的氨基酸缩合产生, 所述单元 Y, X 由二胺与具有 8 至 20 个碳原子的脂族二酸 (X) 缩合产生, Y, I 由二胺与间苯二甲酸缩合产生,

[0069] • 例如 X/Y, Ar 可指:

[0070] -11/10T, 其由氨基十一酸、1,10-癸二胺和对苯二甲酸缩合产生,

[0071] -12/12T, 其由内酰胺 12、1,12-十二烷二胺和对苯二甲酸缩合产生,

[0072] -10,10/10, T, 其由癸二酸、1,10-癸二胺和对苯二甲酸缩合产生,

[0073] -10, I/10, T, 其由间苯二甲酸、1,10-癸二胺和对苯二甲酸缩合产生。

[0074] 外层 (1) 的聚酰胺的特性粘度可以在 1 和 2 之间, 有利地在 1.2 和 1.8 之间选择。在 20°C, 间-甲酚中浓度为  $5 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$  的条件下测量特性粘度。相对于 100 至 70% 的聚酰胺, 外层 (1) 的聚酰胺分别可以包含 0 至 30 重量% 的至少一种选自增塑剂、冲击改性剂的产品。该聚酰胺可以包含典型的添加剂如紫外稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等等。

[0075] 外层 (1) 的聚酰胺可以包含至少一种选自增塑剂、冲击改性剂和聚酰胺 A2 的产品。

[0076] 关于增塑剂, 其选自苯磺酰胺衍生物, 如 N-丁基苯磺酰胺 (BBSA)、乙基甲苯磺酰胺或 N-环己基甲苯磺酰胺; 羟基苯甲酸的酯, 如 2-乙基己酯-对羟基苯甲酸酯和 2-癸基己酯-对羟基苯甲酸酯; 四氢糠醇 (如低聚亚乙基氧四氢糠醇) 的酯或醚; 柠檬酸和羟基丙二酸的酯如低聚亚乙基氧丙二酸酯。还可以提及癸基己基对羟基苯甲酸酯和乙基己基对羟基苯甲酸酯。特别优选的增塑剂是 N-丁基苯磺酰胺 (BBSA)。

[0077] 关于冲击改性剂, 可以提及例如聚烯烃、交联聚烯烃、EPR、EPDM、SBS 和 SEBS 弹性体, 其可以被接枝, 以促进其与聚酰胺、由聚酰胺嵌段和聚醚嵌段制成的共聚物的相容性。这些包括聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物是大家所熟知的, 并且它们还可以称为 PEBA (聚醚嵌段酰胺) 并由申请人以 **PEBAX®** 的注册名称出售。还可以提及丙烯酸类弹性体, 例如 NBR、HNBR、X-NBR 类型的那些。可用作冲击改性剂的聚烯烃的实例为乙烯/(甲基)丙烯酸酯/马来酸酐或乙烯/(甲基)丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。它们由申请人以 **Lotader®** 的注册名称出售。

[0078] 关于聚酰胺 A2, 它是不同于如上所述层 (1) 聚酰胺的聚酰胺, 但可以在同一种类中选择。可以提及 PA11、PA6 和 PA12。在特定实施方案中, 它是包含缩聚催化剂的聚酰胺, 所述缩聚催化剂如无机酸或有机酸, 例如磷酸。在其制备后, 可以使用任何标准方法将该催化剂添加到聚酰胺中, 或更简单且优选的是, 该催化剂可以是用于缩聚的催化剂的残基。在将该催化的聚酰胺和外层的聚酰胺共混期间, 将明显发生聚合和/或解聚反应。相对于催化的聚酰胺的量, 催化剂浓度可以包括在 5ppm 和 15000ppm 磷酸之间。催化剂的量可以高达 3000ppm, 并有利地在 50 和 1000ppm 之间。催化剂的量可以高达 30000ppm, 并有利地在 50 和 1000ppm 之间。在其它催化剂例如硼酸的情况下, 其量有所不同, 并通常可以依据聚酰胺缩合的通常技术以合适的方式选择。



[0079] 在外层的聚酰胺中,增塑剂的量可以在(按重量计)0和15%之间(有利地在4和8%之间),冲击改性剂在0和20%之间(有利地在5和15%)之间,催化的聚酰胺在0和20%之间,有利地在10和20%之间(优选在12和17%之间),总计100%。

[0080] 有利地,外层的聚酰胺为PA12。如果将催化的聚酰胺添加到外层聚酰胺中,则该催化的聚酰胺有利地为PA11。

[0081] 关于外层组合物的制备,可以使用特别用于热塑性材料的标准加工技术,在熔融阶段中将组分共混制备。外层还可以包含用于聚酰胺的典型添加剂如紫外稳定剂、抗氧化剂、颜料和阻燃剂。

[0082] 关于连接物层(2)和冲击改性剂,首先是一些弹性体,可以提及SBS、SIS、SEBS嵌段共聚物和乙烯/丙烯(EPR)或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)弹性体。至于极低密度聚乙烯,它们可以是茂金属聚乙烯,并具有例如在0.860和0.900之间的密度。

[0083] 有利地,使用乙烯/丙烯(EPR)或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)弹性体。可以通过有利地用不饱和羧酸接枝或共聚合进行官能化。使用上述酸的官能化衍生物并不超出本发明的范围。不饱和羧酸的实例是具有2至20个碳原子的那些,如丙烯酸、甲基丙酸烯、马来酸、富马酸和衣康酸。那些酸的官能化衍生物包括,例如酸酐、酯衍生物、酰胺衍生物、酰亚胺衍生物和不饱和羧酸的金属盐(如碱金属盐)。

[0084] 关于连接物层(2)和共聚酰胺6/12,它是己内酰胺和月桂内酰胺的共聚酰胺。己内酰胺和月桂内酰胺的比例可以分别为20%至80%的己内酰胺,对于80%至20%的月桂内酰胺。有利地,它是富含6的共聚酰胺6/12和富含12的共聚酰胺6/12的共混物。关于共聚酰胺6/12的共混物,按重量计一种包括6单元比12单元多,而另一种包括12单元比6单元多,该共聚酰胺6/12由己内酰胺与月桂内酰胺缩合产生。显然,“6”表示衍生自己内酰胺的单元和“12”表示衍生自月桂内酰胺的单元。如果己内酰胺完全或部分由氨基己酸代替不超出本发明的范围,对月桂内酰胺可以由氨基十二烷酸代替也是同样。这些共聚酰胺可以包括其它单元,条件是考虑6和12部分的比例。

[0085] 有利地,富含6的共聚酰胺分别包括50至90重量%的6单元/每50至10%的12单元。

[0086] 有利地,富含12的共聚酰胺分别包括50至90重量%的12单元/每50至10%的6单元。

[0087] 关于富含6的共聚酰胺和富含12的共聚酰胺的比例,按重量可以是30/70至70/30,和优选40/60至60/40。

[0088] 这些共聚酰胺共混物还可以包括高达30重量份的其它接枝聚烯烃或(共)聚酰胺/每100份的富含6和富含12的共聚酰胺。

[0089] 这些共聚酰胺的熔点(DIN 53736 B标准)在60和200℃之间且它们的相对溶液粘度可以在1.3和2.2之间(DIN 53727标准,间-甲酚溶剂,0.5g/100ml浓度,25℃,乌氏粘度计)。它们的熔体流变学优选类似于相邻层的材料的熔体流变学。这些产品由用于聚酰胺的标准技术制造。方法公开于专利US4424864、US4483975、US4774139、US5459230、US5489667、US5750232和US5254641。

[0090] 冲击改性剂的比例按重量计分别有利地在5至40%之间,每95至60%共聚酰胺或共聚酰胺共混物。优选冲击改性剂的比例分别在5至30%之间,每95至70%共聚酰胺

或共聚酰胺共混物。

[0091] 连接物层可以包含稳定剂。

[0092] 关于层 (3), EVOH 共聚物也称为皂化乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。本发明使用的皂化乙烯-醋酸乙烯酯共聚物是乙烯含量 20 至 70mol%, 优选 25 至 70mol% 的共聚物, 其醋酸乙烯酯组分的皂化度不小于 95mol%。在这些皂化的共聚物中, 在热条件下, 熔体流动指数为 0.5 至 100g/10 分钟的皂化共聚物是特别有用的。有利地, MFI 选自 5 至 30 (以 g/10 分钟表示, 在 230°C 和 2.16 千克负荷下) 之间, “MFI” 为“熔体流动指数”的缩写, 表示在熔融态的流动速率。

[0093] 应当理解, 该皂化的共聚物可以包含小比例的其它共聚单体成分, 其中包括  $\alpha$ -烯烃 (如丙烯、异丁烯、 $\alpha$ -辛烯、 $\alpha$ -十二烯、 $\alpha$ -十八烯等)、不饱和羧酸或其盐、部分烷基酯 (partial alkyl ester)、全烷基酯、腈、酰胺和所述酸的酸酐、和不饱和磺酸或其盐。

[0094] EVOH 层可以由基于 EVOH 的共混物组成。关于该基于 EVOH 的混合物, 它们是以 EVOH 为基体的混合物, 即 EVOH 为混合物重量的至少 40%, 优选至少 50%。该混合物的另一种组分选自聚烯烃、聚酰胺和任选的官能化冲击改性剂。冲击改性剂可以选自弹性体、乙烯与包含 4 至 10 个碳原子的烯烃的共聚物 (例如乙烯-辛烯共聚物) 和极低密度聚乙烯。作为弹性体的实例, 可以提及 EPR 和 EPDM。EPR (乙丙橡胶的缩写) 是乙烯-丙烯弹性体, EPDM 是乙烯-丙烯-二烯单体弹性体。作为共混物的实例, 可以提及按重量计分别包含 50 至 95% 的 EVOH/ 每 50 至 5% 的接枝 EPR, 有利地分别包含 60 至 95% 的 EVOH/ 每 40 至 5% 的接枝 EPR, 优选分别包含 75 至 95% 的 EVOH/ 每 25 至 5% 的接枝 EPR。

[0095] 作为基于 EVOH 的混合物的实例, 可以提及包括以下物质的组合物 (按重量计):

[0096] -55 至 99.5 份的 EVOH 共聚物,

[0097] -0.5 至 45 份的聚丙烯和相容剂, 其比例为聚丙烯的量与相容剂的量之比在 1 和 5 之间。

[0098] 有利地, EVOH 的 MFI 与聚丙烯的 MFI 之比大于 5, 优选在 5 和 25 之间。有利地, 聚丙烯的 MFI 在 0.5 和 3 (以 g/10 分钟表示, 在 230°C 和 2.16kg 负荷下) 之间。根据一种有利的形式, 相容剂是带有聚酰胺接枝的聚乙烯, 它由 (i) 乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物与 (ii) 聚酰胺反应产生。乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物是 X 被共聚合的共聚物, 并且它可以选自乙烯-马来酸酐共聚物和乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐共聚物, 这些共聚物包括 0.2 至 10 重量% 的马来酸酐和 0 至 40 重量% 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯。

[0099] 根据另一种有利的形式, 相容剂是带有聚酰胺接枝的聚丙烯, 其由 (i) 包括接枝或共聚合的不饱和单体 X 的丙烯均聚物或共聚物与 (ii) 聚酰胺反应产生。有利地, X 是接枝的。单体 X 有利地是不饱和羧酸酐, 例如马来酸酐。

[0100] 作为基于 EVOH 的这些混合物的实例, 可以提及包括以下物质的组合物:

[0101] -50 至 98 重量% 的 EVOH 共聚物,

[0102] -1 至 50 重量% 的聚乙烯

[0103] -1 至 15 重量% 的由 LLDPE 或茂金属聚乙烯与选自弹性体、极低密度聚乙烯和茂金属聚乙烯的聚合物的混合物组成的相容剂, 该混合物用不饱和羧酸或这种酸的官能化衍生物进行共接枝。

[0104] 有利地,相容剂的  $MFI_{10}/MFI_2$  的比在 5 和 20 之间,其中  $MFI_2$  是根据 ASTM D1238 测量的在 190°C 与 2.16kg 负荷下的质量 (mass) 熔体流动指数, $MFI_{10}$  是根据 ASTM D1238 测量的在 190°C 与 10kg 负荷下的质量熔体流动指数。

[0105] 作为基于 EVOH 的这些混合物的实例,可以提及包括以下物质的组合物:

[0106] -50 至 98 重量%的 EVOH 共聚物,

[0107] -1 至 50 重量%的乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物,

[0108] -1 至 15 重量%的由 (i) 乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物与 (ii) 共聚酰胺反应产生的相容剂。

[0109] 有利地,乙烯和接枝或共聚合的不饱和单体 X 的共聚物是 X 被共聚合的共聚物,并且它是乙烯和马来酸酐的共聚物或乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和马来酸酐的共聚物。

[0110] 有利地,这些共聚物包括 0.2 至 10 重量%的马来酸酐,和 0 至 40 重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0111] 作为基于 EVOH 的这些混合物的实例,可以提及包括以下物质的组合物:

[0112] -50 至 95 重量%的 EVOH 共聚物,

[0113] -5 至 50 重量%的任选的完全或部分官能化的弹性体或官能化弹性体与其它非官能化弹性体的共混物。

[0114] 关于内层 (4),和 PA12,这些是通常用于汽车工业用管的 PA12。它可以用增塑剂、冲击改性剂改性并包含稳定剂。

[0115] 关于内层 (4),和 PA6 和该具有 PA6 基体和分散的聚烯烃相的 PA6-聚烯烃混合物。在该具有 PA6 基体和分散的聚烯烃相的 PA6-聚烯烃共混物中,术语聚烯烃是指均聚物和共聚物,热塑性塑料和弹性体。例如它们是乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物。这些聚烯烃可以是任何 LLDPE、PE、EPR 和 EPDM。它们可以是完全或部分官能化的。该分散相可以是一种或几种非官能化聚烯烃和一种或几种官能化聚烯烃的共混物。有利地,PA6 基体分别为 50 至 85 重量%/每 50 至 15%的分散相。优选,相对于 45 至 20%的分散相,PA6 基体分别为 55 至 80 重量%。

[0116] 根据优选实施方案,该具有 PA6 基体的 PA6-聚烯烃共混物包括,总计 100%:

[0117] 50 至 90% (有利地为 60 至 80%) 的 PA6,

[0118] 1 至 35% (有利地为 10 至 30%) 的 HDPE,

[0119] 1 至 30% (有利地为 5 至 25%) 的选自冲击改性剂和聚乙烯的至少一种聚合物 P1,

[0120] HDPE 和 P1 中的至少一种是完全或部分官能化的。

[0121] 有利地,冲击改性剂选自弹性体和极低密度聚乙烯。

[0122] 关于冲击改性剂和首先的弹性体,可以提及嵌段聚合物如 SBS、SIS、SEBS 和乙烯/丙烯弹性体 (EPR) 或乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 弹性体。至于极低密度聚乙烯,它们可以例如是茂金属聚乙烯,并具有例如在 0.860 和 0.900 之间的密度。

[0123] 有利地,使用乙烯/丙烯弹性体 (EPR) 或乙烯/丙烯/二烯 (EPDM)。可以通过用不饱和羧酸接枝或共聚合而进行官能化。使用这种酸的官能化衍生物并不超出本发明的范围。不饱和羧酸的实例是具有 2 至 20 个碳原子的那些,如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。这些酸的官能化衍生物包括,例如酸酐、酯衍生物、酰胺衍生物、酰亚胺衍生

物和不饱和羧酸的金属盐（如碱金属盐）。

[0124] 特别优选的接枝单体是具有 4 至 10 个碳原子的不饱和二羧酸及其官能化衍生物，特别是它们的酸酐。有利地使用马来酸酐。

[0125] 官能化 HDPE 和 / 或官能化 P1 与官能化或未官能化 HDPE 和官能化或未官能化 P1 总量的比（重量）在 1 和 70% 之间，有利地在 5 和 60% 之间，优选在 20 和 60% 之间。

[0126] 可以使用热塑性聚合物工业的标准设备，在熔融态中将各种组分共混在一起制备该具有 PA6 基体的 PA6- 聚烯烃共混物。

[0127] 根据该具有 PA6 基体的 PA6- 聚烯烃共混物的第一实施方案，HDPE 是未接枝的，P1 是接枝弹性体和未接枝弹性体的共混物。

[0128] 根据该具有 PA6 基体的 PA6- 聚烯烃共混物的另一实施方案，HDPE 是未接枝的，P1 是最后与弹性体共混的接枝聚乙烯。

[0129] 作为 P1 的实例，还可以提及

[0130] 至少一种高密度聚乙烯 (A1) 和至少一种乙烯共聚物 (A2) 的共混物 (A)，该 (A1) 和 (A2) 的共混物用单体如不饱和羧酸或不饱和羧酸酐或其衍生物共接枝，并且上述共接枝的共混物 (A) 的  $MI_{10}/MI_2$  的比超过 18.5。

[0131]  $MI_{10}$  是根据 ASTM D1238 在 190℃、10kg 负荷下的质量熔体流动指数， $MI_2$  是使用 2.16kg 负荷测量的指数。

[0132] (A2) 可以选自 EPR、VLDPE、乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物或乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯 / 马来酸酐共聚物。

[0133] 有利地， $MI_{10}/MI_2$  的比低于 35，优选在 22 和 33 之间。

[0134] 有利地，共接枝聚合物 (A1) 和 (A2) 的共混物 (A) 的  $MI_{20}$  小于 24， $MFI_{20}$  是指在 190℃、20kg 负荷下的质量熔体流动指数。

[0135] 内层可以包含一些稳定剂。

[0136] 关于包含导电材料的内层 (4)，可以提及炭黑、碳纤维和碳纳米管。有利地，使用 BET 比表面积为 5 至 200m<sup>2</sup>/g 且 DBP 吸收为 50 至 300ml/100g 的炭黑，BET 比表面积根据 ASTM D3037-89 标准进行测量，DBP 吸收根据 ASTM D2414-90 进行测量。炭黑的重量比分别有利地在 15 和 30% 之间 / 每 85 至 70% 的其它组分，且优选分别在 17 和 23% 之间 / 每 83 至 77% 的其它组分。专利申请 W099-33908 中对这些炭黑进行了描述，其内容引入本申请中。

[0137] 关于粘合到层 (4) 上的内层 (4a)，层 (4a) 由聚酰胺制成并另外包含导电材料，产生小于 10<sup>6</sup>Ω 的表面电阻率。除了包含导电材料，它可与层 (4) 具有相同的组成。它可以仅由 PA12、PA6 或冲击改性的 PA6 制成，且当然可以包含导电材料。导电材料的类型和比例与在前面关于层 (4) 的段落中所述的相同。有利地，用于层 (4a) 的聚酰胺的类型与用于层 (4) 的聚酰胺的类型相同，即如果层 (4) 由 PA12 制成，则层 (4a) 也由 PA12 制成，如果层 (4) 由 PA6 制成，则层 (4a) 也由 PA6 制成。另外，建议在这两层之间使用连接物层。

[0138] 实施例

[0139] 使用 20m/ 分钟的线速度在 Mc Neil® 多层设备上将所有构造体挤出。比例是重量百分比，除非另有说明。

[0140] 根据本发明的构造体 1

- [0141] 450 微米厚的外层,其由增塑、冲击改性和稳定的 PA12 制成,
- [0142] 50 微米厚的连接物层,其由以下物质制成:
- [0143] -35%的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0144] -55%的具有 70% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0145] -10%的接枝 EPR,
- [0146] - 稳定剂。
- [0147] 100 微米厚的 EVOH 层,其具有 29 摩尔%的乙烯 (Soarnol® DT2903),
- [0148] 450 微米厚的具有 PA6 基体的共混物层,其由以下物质制成:
- [0149] -65%的 PA6,
- [0150] -25%的 HDPE,
- [0151] -10%的接枝聚乙烯,
- [0152] - 稳定剂。
- [0153] 根据本发明的构造体 2
- [0154] 450 微米厚的外层,其由包含一些催化的聚酰胺的增塑、冲击改性和稳定的 PA12 制成,
- [0155] 50 微米厚的连接物层,其由以下物质制成:
- [0156] -45%的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0157] -35%的具有 70% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0158] -20%的接枝 EPR,
- [0159] - 稳定剂。
- [0160] 100 微米厚的 EVOH 层,其具有 29 摩尔%的乙烯 (Soarnol® DT2903),
- [0161] 450 微米厚的具有 PA6 基体的共混物层,其由以下物质制成:
- [0162] -70%的 PA6,
- [0163] -15%的 HDPE,
- [0164] -15%的接枝 EPR,
- [0165] - 稳定剂。
- [0166] 根据本发明的构造体 3
- [0167] 375 微米厚的外层,其由包含一些催化的聚酰胺的增塑、冲击改性和稳定的 PA12 制成,
- [0168] 50 微米厚的连接物层,其由以下物质制成:
- [0169] -40%的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0170] -40%的具有 70% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0171] -20%的接枝 EPR,
- [0172] - 稳定剂。
- [0173] 150 微米厚的 EVOH 层,其具有 32 摩尔%的乙烯 (Soarnol® DT3203F),
- [0174] 50 微米厚的连接物层,其由以下物质制成:
- [0175] -40%的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0176] -40%的具有 70% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0177] -20%的接枝 EPR,

- [0178] - 稳定剂。
- [0179] 375 微米的增塑、稳定和冲击改性的聚酰胺 12, 其具有足以使其导电的炭黑的量。
- [0180] 根据本发明的构造体 4
- [0181] 450 微米厚的外层, 其由增塑、冲击改性和稳定的 PA12 制成,
- [0182] 50 微米厚的连接物层, 其由以下物质制成:
- [0183] -90% 的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0184] -10% 的接枝 EPR,
- [0185] - 稳定剂。
- [0186] 500 微米厚的具有 PA6 基体的共混物层, 其由以下物质制成:
- [0187] -65% 的 PA6,
- [0188] -25% 的 HDPE,
- [0189] -10% 的接枝聚乙烯,
- [0190] - 稳定剂。
- [0191] 对比 1
- [0192] 450 微米厚的外层, 其由增塑、冲击改性和稳定的 PA12 制成,
- [0193] 50 微米厚的连接物层, 其由以下物质制成:
- [0194] -40% 的具有 40% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0195] -60% 的具有 70% 6 单元的共聚酰胺 6/12,
- [0196] - 稳定剂。
- [0197] 100 微米厚的 EVOH 层, 其具有 29 摩尔% 的乙烯 (Soarnol® DC2903),
- [0198] 400 微米厚的具有 PA6 基体的共混物层, 其由以下物质制成:
- [0199] -70% 的 PA6,
- [0200] -15% 的 HDPE,
- [0201] -15% 的接枝聚乙烯,
- [0202] - 稳定剂。
- [0203] 使用测力计以 50mm/ 分钟的速度进行剥离试验。该量以 N/cm 为单位, 其为在与连接物层的界面处测量的平均剥离强度。

[0204]

	构造体 1	构造体 2	构造体 3	构造体 4	对比 1
起始剥离强度	50	55	60	80	55
N/cm(faciès)	(粘合的)	(粘合的)	(粘合的)	(粘合的)	(粘住/滑动)
60°C 下, 24 小时后	60	65	70	90	25
的剥离强度(faciès)	(粘合的)	(粘合的)	(粘合的)	(粘合的)	(粘住/滑动)

[0205] 使用如 Volkswagen TL 524 35 标准所述的球试验方法进行冲击测试。下列表给出了 50% 管失效的温度。

[0206]

构造体 2	-50℃
对比 1	-30℃