

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780039017.6

[51] Int. Cl.

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月9日

[11] 公开号 CN 101528854A

[22] 申请日 2007.10.24

[21] 申请号 200780039017.6

[30] 优先权

[32] 2006.10.26 [33] JP [31] 291555/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/070707 2007.10.24

[87] 国际公布 WO2008/050793 日 2008.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.20

[71] 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 佐藤和诚

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

权利要求书1页 说明书17页

[54] 发明名称

阻隔性良好的热塑性树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种热塑性树脂组合物，该热塑性树脂组合物含有相对于100质量份的聚酰胺树脂组合物A为0.1-10质量份的碳化二亚胺化合物B，所述碳化二亚胺化合物B的分子中含有2个以上碳化二亚氨基，其中，所述聚酰胺树脂组合物A含有聚酰胺树脂(a-1)、以及尼龙11和/或尼龙12(a-2)，相对于(a-1)成分和(a-2)成分的合计量，(a-1)成分为5-95质量%，(a-2)成分为95-5质量%，所述聚酰胺树脂(a-1)为含有二胺结构单元和二羧酸结构单元的聚酰胺树脂，所述二胺结构单元的70摩尔%以上来自于间苯二甲胺，所述二羧酸结构单元的70摩尔%以上来自于为 α ， ω -直链脂肪族二羧酸的二羧酸，所述 α ， ω -直链脂肪族二羧酸的碳原子数为4-20。本发明的热塑性树脂组合物的阻隔性、强度、耐冲击性、尤其是

对含有醇的燃料的阻隔性良好，适用于燃料用容器、管、零件等各种成型体中。

1、一种热塑性树脂组合物，其特征在于，该热塑性树脂组合物含有相对于 100 质量份的聚酰胺树脂组合物 A 为 0.1-10 质量份的碳化二亚胺化合物 B，该碳化二亚胺化合物 B 的分子中含有 2 个以上碳化二亚氨基，其中，所述聚酰胺树脂组合物 A 含有聚酰胺树脂 (a-1)、以及尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2)，相对于 (a-1) 成分和 (a-2) 成分的合计量，(a-1) 成分为 5-95 质量%，(a-2) 成分为 95-5 质量%，所述聚酰胺树脂 (a-1) 为含有二胺结构单元和二羧酸结构单元的聚酰胺树脂，所述二胺结构单元的 70 摩尔%以上来自于间苯二甲胺，所述二羧酸结构单元的 70 摩尔%以上来自于为 α,ω -直链脂肪族二羧酸的二羧酸，所述 α,ω -直链脂肪族二羧酸的碳原子数为 4-20。

2、根据权利要求 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述聚酰胺树脂 (a-1) 的二羧酸结构单元中的间苯二甲酸结构单元的含量为 30 摩尔%以下。

3、根据权利要求 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述聚酰胺树脂组合物 A 的水分为 0.3 质量%以下。

4、根据权利要求 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述碳化二亚胺化合物 B 为脂肪族或脂环族聚碳化二亚胺化合物。

5、一种成型体，该成型体是使用权利要求 1-4 中任意一项所述的热塑性树脂组合物而形成的。

6、根据权利要求 5 所述的成型体，其中，所述成型体为包括至少一层含有权利要求 1-4 中任意一项所述的热塑性树脂组合物的层的多层成型体。

阻隔性良好的热塑性树脂组合物

技术领域

本发明涉及阻隔性及强度、耐冲击性和拉伸等的机械特性良好的热塑性树脂组合物。更详细地说，尤其涉及作为含有醇的燃料用的容器或管、零件用材料具有良好的阻隔性的热塑性树脂组合物。

背景技术

在燃料保存用容器或管中，从轻量化、无需防锈处理化、形状的自由度提高、加工工时的减少及制备的全自动化等方面考虑，使用各种树脂原料。尤其是在管（tube）或软管（hose）、燃料零件等的各种汽车零件中，使用含有尼龙 11 或尼龙 12 等的聚酰胺。该聚酰胺量轻且不会生锈，对通常的汽油的燃料阻隔性也良好，从兼具这些用途所要求的良好特性的方面来看，被广泛使用。

但是，近年来，从汽油资源的枯竭和保护环境方面考虑，研究了使用在汽油中添加了乙醇等的醇类的混合燃料，但是，聚酰胺对醇类的阻隔性很低，因此，混合汽油的透过量与通常的汽油的透过量相比较达到了 50-60 倍。因此，难以充分应对今后越发强化的规定，期望进一步提高了阻隔性能的材料。

另一方面，已知通过在热塑性树脂中添加聚碳化二亚胺来提高耐热性（专利文献 1）。另外，已知通过在聚酰胺中掺合脂肪族碳化二亚胺化合物可以改善耐水解性、耐油性及耐卤代金属盐性（专利文献 2）。但是，在这些文献中，对燃料阻隔性或强度、耐冲击性、拉伸等的机械的特性的改良没有记载。

专利文献 1：特开平 02-175757 号公报

专利文献 2：特开平 11-343408 号公报

发明内容

鉴于以上所述的情况，本发明的目的在于提供阻隔性及强度、耐冲击性和拉伸等的机械特性良好的热塑性树脂组合物，尤其是提供作为含有醇的燃料容器或管、零件用材料具有良好的阻隔性的热塑性树脂组合物。

本发明人为了达到上述目的而进行了深入研究，结果发现通过在含有具有间苯二甲基骨架的阻隔性聚酰胺和尼龙的特定的聚酰胺树脂组合物中含有碳化二亚胺化合物，能够得到适合上述目的的热塑性树脂组合物，从而完成了本发明。

即，本发明提供了以下的热塑性树脂组合物及成型体。

1、一种热塑性树脂组合物，其特征在于，该热塑性树脂组合物含有相对于 100 质量份的聚酰胺树脂组合物 A 为 0.1-10 质量份的碳化二亚胺化合物 B，所述碳化二亚胺化合物 B 的分子中含有 2 个以上碳化二亚氨基，其中，所述聚酰胺树脂组合物 A 含有聚酰胺树脂 (a-1)、以及尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2)，相对于 (a-1) 成分和 (a-2) 成分的合计量，(a-1) 成分为 5-95 质量%，(a-2) 成分为 95-5 质量%，所述聚酰胺树脂 (a-1) 为含有二胺结构单元和二羧酸结构单元的聚酰胺树脂，所述二胺结构单元的 70 摩尔%以上来自于间苯二甲胺，所述二羧酸结构单元的 70 摩尔%以上来自于为 α,ω -直链脂肪族二羧酸的二羧酸，所述 α,ω -直链脂肪族二羧酸的碳原子数为 4-20。

2、根据上述 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述聚酰胺树脂 (a-1) 的二羧酸结构单元中的间苯二甲酸结构单元的含量为 30 摩尔%以下。

3、根据上述 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述聚酰胺树脂组合物 A 的水分为 0.3 质量%以下。

4、根据上述 1 所述的热塑性树脂组合物，其中，所述碳化二亚胺化合物 B 为脂肪族或脂环族聚碳化二亚胺化合物。

5、一种成型体，该成型体是使用上述 1-4 中任意一项所述的热塑性树

脂组合物而形成的。

6、根据上述 5 所述的成型体，其中，所述成型体为包括至少一层含有上述 1-4 中任意一项所述的热塑性树脂组合物的层的多层成型体。

在本发明的热塑性树脂组合物中，通过相对于具有间苯二甲基骨架的阻隔性聚酰胺及具有与碳化二亚氨基反应的官能团的尼龙 11 或尼龙 12 而添加碳化二亚胺化合物并熔融混炼，经由碳化二亚胺化合物该聚酰胺与具有和该碳化二亚氨基反应的官能团的化合物结合；或者，通过经由具有与碳化二亚氨基反应的官能团的化合物分别与碳化二亚胺化合物反应得到的碳化二亚胺成分提高与该聚酰胺的互相的亲合性，使以往困难的具有间苯二甲基骨架的阻隔性聚酰胺和柔软且具有良好的冲击强度的尼龙 11 或尼龙 12 的熔融混合成为可能，并能得到具有良好的阻隔性、强度及具有耐冲击性的热塑性树脂组合物。

因此，本发明的热塑性树脂组合物的阻隔性、强度及耐冲击性、尤其是对含醇燃料的阻隔性良好，适用于燃料用容器、管、零件等各种成型体中。

具体实施方式

首先，在本发明的热塑性树脂组合物中的聚酰胺树脂组合物 A 中使用聚酰胺树脂 (a-1)，所述聚酰胺树脂 (a-1) 为含有二胺结构单元和二羧酸结构单元的聚酰胺树脂，所述二胺结构单元的 70 摩尔%以上来自于间苯二甲胺，所述二羧酸结构单元的 70 摩尔%以上来自于碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸。

用作二胺成分的原料的除间苯二甲胺以外的二胺，可以例示出：脂肪族二胺，如丁二胺、戊二胺、2-甲基戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基己二胺、2,4,4-三甲基己二胺等；脂环族二胺，如 1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、1,3-二氨基

环己烷、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基甲基)十氢化萘（包括结构异构体）、双(氨基甲基)三环庚烷（包括结构异构体）等；具有芳香环的二胺类等，如双(4-氨基苯基)醚、对苯二胺、对苯二甲胺、双(氨基甲基)萘（包括结构异构体）等，可以使用一种或两种以上混合使用。

用作二羧酸结构单元的碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸，可以例示出例如琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、己二酸、癸二酸、十一碳烷二酸、十二碳烷二酸等的脂肪族二羧酸，可以使用一种或两种以上混合使用，其中，优选为己二酸。

作为二羧酸结构单元，可以使用作为芳香族二羧酸的间苯二甲酸，但是在本发明中，二羧酸结构单元中的间苯二甲酸的结构单元的含量优选为 30 摩尔%以下，更优选为 0-25 摩尔%的范围，进一步优选为 5-20 摩尔%的范围。含有间苯二甲酸时，与只有碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸的情况相比，得到的聚酰胺树脂的熔点降低，能以更低温成型，不仅能够降低制备能量、缩短成型循环，而且熔融粘度增高，对该树脂的收缩（ドロウダウン）等的成型加工性得以提高，但是，热塑性树脂组合物的阻隔性降低了。

上述碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸和间苯二甲酸以外的二羧酸结构单元，可以列举出：苯二甲酸，如对苯二甲酸、邻苯二甲酸等；萘二甲酸，诸如 1,2-萘二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,6-萘二甲酸、1,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸异构体等；单羧酸，如苯甲酸、丙酸、乙酸等；多元羧酸，如偏苯三酸、均苯四甲酸等；羧酸酐等，如偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等。

聚酰胺树脂（a-1）的全部的羧酸结构单元中的碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸结构单元的含量为 70 摩尔%以上，优选为 80 摩尔%以上。

聚酰胺树脂 (a-1) 通过将含有 70 摩尔%以上的间苯二甲胺的二胺成分和含有 70 摩尔%以上的碳原子数为 4-20 的 α,ω -直链脂肪族二羧酸的二羧酸成分缩聚来制备, 其制备方法没有特别的限定, 可以通过常压熔融聚合法、加压熔融聚合法等的以往公知的方法和聚合条件来制备。例如, 通过将含有间苯二甲胺和己二酸, 或者间苯二甲胺、己二酸及间苯二甲酸的尼龙盐在水的存在下在加压下升温, 一边取出加入的水及缩合水, 一边在熔融状态下聚合的方法来制备。另外, 也可以通过在熔融状态的己二酸、或者己二酸和间苯二甲酸的混合物中直接加入间苯二甲胺, 在常压下进行缩聚的方法来制备。在该情况下, 为了不使反应体系固化, 连续加入间苯二甲胺, 使反应体系升温至该连续加入间苯二甲胺期间的反应温度为生成的酰胺低聚物和聚酰胺的熔点以上, 同时进行缩聚。

在通过缩聚得到聚酰胺树脂 A 时, 在不损害性能的范围内, 也可以在缩聚反应体系中加入 ϵ -己内酰胺、 ω -十二内酰胺、 ω -庚内酰胺等的内酰胺类, 6-氨基己酸、7-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、9-氨基壬酸、对氨基苯甲酸等的氨基酸等。

聚酰胺树脂 (a-1) 也可以使用通过进一步进行加热处理而增大了熔融粘度的聚酰胺树脂。加热处理的方法可举出例如: 使用间歇式加热装置 (如旋转辊等), 在惰性气体氛围中或减压下, 在水的存在下缓慢加热以避免熔融粘着, 结晶化后, 再进行加热处理的方法; 使用沟型搅拌加热装置, 在惰性气体氛围中加热、结晶化后, 使用漏斗形状的加热装置, 在惰性气体氛围中进行加热处理的方法; 使用沟型搅拌加热装置结晶化后, 使用间歇式加热装置 (如旋转辊等) 来进行加热处理的方法等。其中, 优选使用间歇式加热装置来进行结晶化和加热处理的方法。作为加热处理的条件, 优选为通过在相对于熔融聚合得到的聚酰胺树脂 (a-1) 为 1-30 质量%的水的存在下、且花费 0.5-4 小时从 70°C 升温至 120°C 而进行结晶化, 然后, 在惰性气体氛围

中或减压下，在“聚酰胺树脂(a-1)的熔点-50℃”至“聚酰胺树脂(a-1)的熔点-10℃”的温度下进行加热处理 1-12 小时的条件。

聚酰胺树脂(a-1)的熔点优选控制在 160℃-240℃，更优选为 170-235℃，进一步优选为 180-230℃。

另外，聚酰胺树脂(a-1)的玻璃化点优选为 80-130℃的范围。通过使聚酰胺的玻璃化点为 80℃以上，能得到高温下的阻隔性良好的聚酰胺树脂。

聚酰胺树脂(a-1)适合使用末端氨基浓度不足 40μ 当量/g，优选为 10-30 μ 当量/g，且末端羧基浓度为 40-100μ 当量/g 以上的聚酰胺树脂。通过使末端氨基浓度和末端羧基浓度在上述范围，得到的阻隔层不会着色成黄色。

为了提高熔融成型时的加工稳定性或者为了防止聚酰胺树脂的着色，聚酰胺树脂(a-1)中也可以含有磷化合物。磷化合物适合使用含有碱金属或碱土类金属的磷化合物，可举出例如钠、镁、钙等的磷酸盐、次磷酸盐、亚磷酸盐等。使用了碱金属或碱土类金属的次磷酸盐的聚酰胺树脂，聚酰胺的防止着色效果特别好，因此适合使用。聚酰胺树脂 A 中的磷化合物的浓度，以磷原子计为 200ppm 以下，优选为 160ppm 以下，更优选为 100ppm 以下。

另外，在聚酰胺树脂(a-1)中，除了上述磷化合物以外，在不损害本发明的效果的范围内，也可以在聚酰胺树脂(a-1)中加入润滑剂、消光剂、热稳定剂、耐候稳定剂、紫外线吸收剂、晶核剂、增塑剂、阻燃剂、防静电剂、防止着色剂、防凝胶剂等添加剂等，但是并不限于上述物质，也可以混合各种材料。

本发明中使用的聚酰胺树脂组合物 A，相对于聚酰胺树脂(a-1)和尼龙 11 和/或尼龙 12(a-2)的合计量，含有 5-95 质量%的(a-1)成分和 95-5 质量%的(a-2)成分，优选含有 10-90 质量%的(a-1)成分和 10-90 质量%的(a-2)成分，更优选含有 20-80 质量%的(a-1)成分和 20-80 质量%的(a-2)成分，特别优选含有 35-65 质量%的(a-1)成分和 35-65 质量%的(a-2)成

分。通过使(a-1)成分的聚酰胺树脂为5质量%以上,能得到充分的阻隔性;通过使(a-1)成分的聚酰胺树脂为95质量%以下,强度和耐冲击性良好。

(a-2)成分的尼龙11和尼龙12,由于末端具有羧基和氨基,因此与碳化二亚胺化合物B的反应性良好。

聚酰胺树脂组合物A的水分优选为0.3质量%以下,更优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.05质量%以下,期望根据需要进行干燥达到该范围。通过使水分为0.3质量%以下,碳化二亚氨基与水分不发生反应,因此,不会发生挤出性不良的现象,能得到具有良好特性的热塑性树脂组合物。干燥聚酰胺树脂组合物A的情况,可以通过公知的方法来进行。可举出例如在带有真空泵的可加热的滚筒(旋转式真空槽)中或减压干燥机中加入聚酰胺树脂组合物A,在减压下且在聚合物的熔点以下的温度下(优选在160℃以下)加热干燥的方法等,但是并不限于此。

在本发明中,在聚酰胺树脂组合物A中添加的分子中含有2个以上碳化二亚氨基的碳化二亚胺化合物B,可举出用各种方法制备的芳香族、脂肪族或脂环族的聚碳化二亚胺化合物。其中,从挤出时的熔融混炼方面考虑,优选使用脂肪族或脂环族聚碳化二亚胺化合物,更优选使用脂肪族聚碳化二亚胺化合物。

这些聚碳化二亚胺化合物B可以通过将有机聚异氰酸酯脱羧缩合反应来制备。可举出例如,在碳化二亚胺化催化剂的存在下,在约70℃以上的温度下,在惰性溶剂中或不使用溶剂的情况下,通过使各种有机聚异氰酸酯进行脱羧缩合反应来合成的方法等。

作为碳化二亚胺化合物B的合成原料的有机聚异氰酸酯,可以使用例如芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯等的各种有机二异氰酸酯或它们的混合物。有机二异氰酸酯具体可例示出1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、1,3-苯撑二

异氰酸酯、1,4-苯撑二异氰酸酯、2,4-苜撑二异氰酸酯、2,6-苜撑二异氰酸酯、六甲撑二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4-二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、2,6-二异丙基苯基异氰酸酯、1,3,5-三异丙基苯-2,4-二异氰酸酯等。

为了将碳化二亚胺化合物 B 的末端封端以控制其聚合度，可以使用单异氰酸酯等的封端剂。单异氰酸酯可举出例如苯基异氰酸酯、甲苯基异氰酸酯、二甲基苯基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等。

另外，封端剂并不限定于上述单异氰酸酯，只要是能与异氰酸酯反应的活性氢化合物即可。这样的活性氢化合物，在脂肪族、芳香族、脂环族化合物中，可例示出：具有羟基的甲醇、乙醇、苯酚、环己醇、N-甲基乙醇胺、聚乙二醇单甲基醚、聚丙二醇单甲基醚；二乙胺、二环己胺等的仲胺；丁胺、环己胺等的伯胺；琥珀酸、苯甲酸、环己烷羧酸等的羧酸；乙硫醇、烯丙基硫醇、苯硫酚等的硫醇类或具有环氧基的化合物等。

碳化二亚胺化催化剂可以使用例如 1-苯基-2-磷-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物、1-乙基-2-磷-1-氧化物、3-甲基-2-磷-1-氧化物、及这些氧化物的 3-磷异构体等的环磷烯氧化物等，钛酸四丁酯等的金属催化剂等，其中，从反应性的方面考虑，适合使用 3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物。

在本发明的热塑性树脂组合物中，碳化二亚胺化合物 B 也可以与聚酰胺树脂组合物 A 或聚酰胺树脂 (a-1) 反应。通过将聚酰胺树脂 (a-1)，以及尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2)、以及碳化二亚胺化合物 B 熔融混炼，(I) 经由碳化二亚胺化合物 B 所述聚酰胺树脂 (a-1) 与尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2) 结合；或者，(II) 通过聚酰胺树脂 (a-1)，以及尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2) 分别与碳化二亚胺化合物 B 反应，经由碳化二亚胺化合物 B 所述聚酰胺树脂 (a-1) 与尼龙 11 和/或尼龙 12 (a-2) 的亲合性得以提高，例如，使以往

困难的具有间苯二甲基骨架的阻隔性聚酰胺和柔软且具有良好的冲击强度的聚酰胺 12 的熔融混合成为可能，并能得到阻隔性、强度及耐冲击性良好的热塑性树脂组合物。

本发明的热塑性树脂组合物含有相对于 100 质量份的聚酰胺树脂组合物 A 为 0.1-10 质量份、优选为 0.2-8 质量份、更优选为 0.3-5 质量份的碳化二亚胺化合物 B。

热塑性树脂组合物的相对粘度优选为 1.7-4.0，更优选为 1.9-3.8。另外，该相对粘度通过后述的方法来测定。

将本发明的热塑性树脂组合物熔融混炼后，通过挤出成型或注塑成型等能得到各种成型体。通过使碳化二亚胺化合物 B 的添加量为 0.1 质量份以上，混炼性变得充分，挤出时不会产生挤出不均匀等不好的情况。通过使其添加量为 10 质量份以下，能产生显著的增稠且挤出不会变困难。

另外，在本发明的热塑性树脂组合物中，在不损害本发明的目的的限度内，可以添加增强纤维（如玻璃纤维等），晶核剂，润滑剂，脱模剂，抗氧化剂，加工稳定剂，热稳定剂，紫外线吸收剂，层状硅酸盐，Co、Mn、Zn 等的无机或有机金属盐、配位化合物等。

关于将聚酰胺树脂组合物 A 和碳化二亚胺化合物 B 熔融混炼的方法，可举出使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等常用的各种挤出机进行熔融混炼的方法等，但是，其中，从生产率、通用性等的方面来考虑，优选使用双螺杆挤出机的方法。

此时，优选将熔融混炼温度调节至 200-300℃、将滞留时间调节为 10 分钟以下，优选在螺旋中至少一处以上使用逆纹螺旋元件和/或捏和盘（ニーディングディスク），并且在该部分部分滞留的同时进行熔融混炼。通过使熔融混炼温度为上述范围，不会发生挤出混炼性不良或分解。

使用本发明的热塑性树脂组合物，通过以往公知的成型方法能成型为管

或软管、零件等的各种形态。例如可例示出通过挤出机成型、注塑成型、冲压成型、直接吹塑成型、旋转成型、分层成型及双色成型等的成型法。

本发明的成型体是使用所述热塑性树脂组合物而成的，具有阻隔性、强度及耐冲击性良好的层。本发明的成型体可以为单层也可以为多层，但是尤其是从成型体的强度的方面考虑，优选至少含有一层该热塑性树脂组合物层、并且至少层压有一层含有聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯或聚酰胺、氟系树脂等的增强层的多层成型体。

该增强层中使用的聚烯烃，可例示出：直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量高密度聚乙烯，聚丙烯，或选自乙烯、丙烯、丁烯等中的两种以上的烯烃的共聚物，及它们的混合体，改性氟系树脂，聚酰胺。另外，在增强层中，上述例示的聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺及氟系树脂可以互相混合、与弹性体等其它的树脂混合、或与例如碳黑或阻燃剂等其它的添加剂混合使用。

在本发明的成型体中，可以在热塑性树脂组合物层和增强层等、构成多层成型体的各层间设置粘接性树脂层（粘接层）。构成该粘接层的粘接性的树脂，例如，在热塑性树脂组合物层和含有聚烯烃类的增强层粘接的情况下，可以使用改性后的聚乙烯或聚丙烯，或乙烯、丙烯、丁烯类的烯烃类的共聚物等。另外，在热塑性树脂组合物层和含有聚酯或聚碳酸酯的增强层粘接的情况下，可例示出乙烯-乙酸乙酯系共聚物、乙烯-丙烯酸系共聚物的碱或碱土类金属交联体以及乙烯-丙烯酸酯系共聚物等，但是没有特别的限定。

多层成型体中的各层的厚度根据多层成型体的形状来选择，但是优选热塑性树脂组合物层平均为 0.005-5mm、增强层平均为 0.005-10mm、粘接层平均为 0.005-5mm。

实施例

以下，通过实施例具体地说明本发明。

另外，在以下的实施例和比较例中，聚酰胺树脂组合物 A、热塑性树脂组合物及薄膜成型体的评价方法通过下述方法进行。

(1) 末端羧基浓度

精确称取 0.3-0.5g 试样，并在 30cc 的苧醇中，在氮气气流、160-180℃ 下搅拌溶解。溶解后，在氮气气流下冷却至 80℃ 以下，边搅拌边加入 10cc 的甲醇，在 1/100 N 氢氧化钠水溶液中进行中和滴定，从而求出末端羧基浓度。

(2) 末端氨基浓度

精确称取 0.3-0.5g 试样，并在 30cc 的苯酚/乙醇=4/1 容量的溶液中，在 20-30℃ 下搅拌溶解。完全溶解后，使用自动滴定装置（平沼产业（株）制），在 1/100 N 盐酸水溶液中进行中和滴定，从而求出末端氨基浓度。

(3) 相对粘度

精确称取 1g 试样，并在 100cc 的 96% 的硫酸中，在 20-30℃ 下搅拌溶解。完全溶解后，快速用卡农芬斯克型粘度计取溶液 5cc，在 25℃ ± 0.03℃ 的恒温槽中放置 10 分钟后，测定下落时间 (t)。另外，同样测定 96% 的硫酸的下落时间 (t₀)，从 t 和 t₀ 用下式计算出相对粘度，

$$\text{相对粘度} = (t) / (t_0)。$$

(4) 水分

使用水分测定装置[平沼产业（株）制、AQUACOUNTER AQ-2000]，在氮气氛围下，在 235℃（熔点-5℃）、30 分钟的条件下进行测定。

(5) 挤出性

使用ラボプラストミル[(株)东洋精机制、20mm φ 双螺杆挤出机]，观察在挤出温度为 260℃、螺旋转速为 80rpm、挤出量为 1.2kg/hr 的条件下，进行薄膜制膜时的挤出状态，进行如下评价。

○：挤出性良好 ×：不良（不可制膜）

（6）拉伸物性

在 23℃、50%RH 的环境下，由薄膜制作宽 10mm、长 120mm 的长方形的试验片，使用ストログラフ V1-C[(株)东洋精机制作所制]，在夹头间距为 50mm、拉伸速度为 50mm/min 的条件下，根据 ASTM-D882，进行破坏强度 (kgf/mm²)、破坏延伸 (%) 及弹性率 (kgf/mm²) 的测定。

（7）冲孔强度

在 23℃、50%RH 的环境下，使用フィルムインパクト试验机[东测精密工业(株)制、ITF-60]，在前端为 1/2 英寸 (1.25mm) 球形的条件下，测定冲孔强度。

（8）氧气阻隔性（氧气透过率）

在 23℃、薄膜内部的相对湿度为 60%、外部的相对湿度为 50% 的氛围下，根据 ASTM D3985，测定薄膜的氧气透过率。测定使用モダンコントロールズ社制、OX-TRAN10/50A。

（9）燃料阻隔性（燃料透过量）

将得到的薄膜切出两个 12×15cm 的角，并各自合并，3 片分别热封使得密封宽度为 10mm，制作袋。在得到的袋中填充 60g 的燃料（异辛烷/甲苯/乙醇=45/45/10 容量%），将口部热封使得密封宽度为 10mm。将该燃料填充袋在调节为 28℃/60%RH 的防爆型恒温恒湿槽中放置 10 天，放置后，测定初期值和放置 10 天后的袋的质量，从该质量减少量求出燃料透过量。

实施例 1

将 100 质量份的混合组合物和 1 质量份的脂肪族聚碳化二亚胺化合物（日清纺绩(株)制“カルボジライト LA-1”，以下称为聚碳化二亚胺化合物 I）干式混合，该混合组合物含有 70 质量%的聚己二酰间苯二甲胺（三

菱瓦斯化学(株)制“MX 尼龙 S6001”,含有间苯二甲胺和己二酸的聚酰胺树脂,相对粘度=2.1,水分为 0.03 质量%,末端氨基浓度为 30μ 当量/g,末端羧基浓度为 75μ 当量/g,以下称为“聚酰胺树脂 I”)、30 质量%的尼龙 12(宇部兴产(株)制,UBE3030XA,相对粘度=2.2,末端氨基浓度为 22μ 当量/g,末端羧基浓度为 51μ 当量/g),然后用称量加料器以 6kg/小时的速度将得到的热塑性树脂组合物供给到筒直径为 37mm、安装有具有逆纹元件的滞留部的强炼型螺旋的双螺杆挤出机。在筒温度为 270°C 、螺旋转速为 100rpm 的条件下进行熔融混炼,在冷空气中将熔融线束冷却固化后,造粒制备热塑性树脂组合物颗粒。

用称量加料器以 1.2kg/小时的速度将上述得到的颗粒供给到带有气缸直径为 20mm 的 T 型模头的双螺杆挤出机。在气缸温度为 260°C 、螺旋转速为 80rpm 的条件下进行熔融混炼后,通过 T 型模头挤出薄膜状物,以 2.7m/分钟的速度取出的同时在 70°C 的冷却辊上固化,得到厚度为 $80\mu\text{m}$ 的薄膜。得到的热塑性树脂组合物和薄膜的评价结果如表 1 所示。

实施例 2

除在实施例 1 中使用含有聚酰胺树脂 I: 60 质量%和尼龙 12: 40 质量%的聚酰胺树脂组合物以外,与实施例 1 同样地进行薄膜的制作。得到的热塑性树脂组合物和薄膜的评价结果如表 1 所示。

实施例 3

在实施例 1 中,将 100 质量份的含有聚酰胺树脂 I: 30 质量%和尼龙 12: 70 质量%的聚酰胺树脂组合物与 0.8 质量份的聚碳化二亚胺化合物 I 熔融混炼、冷却、固化、造粒制备热塑性树脂组合物颗粒。将得到的颗粒供给到带有气缸直径为 20mm 的 T 型模头的双螺杆挤出机,与实施例 1 同样地进

行薄膜的制作。得到的热塑性树脂组合物和薄膜的评价结果如表 1 所示。

实施例 4

将 100 质量份的混合组合物与 0.7 质量份的聚碳化二亚胺化合物 I 熔融混炼、冷却、固化、造粒制备热塑性树脂组合物颗粒，其中，该混合组合物含有 45 质量%的聚酰胺树脂 I 和 55 质量%的尼龙 11（ATOFINA 制，RilsanBES VOA，相对粘度=2.3，末端氨基浓度为 10 μ 当量/g，末端羧基浓度为 143 μ 当量/g）。将得到的颗粒供给到带有筒直径为 20mm 的 T 型模头的双螺杆挤出机，与实施例 1 同样地进行薄膜的制作。得到的热塑性树脂组合物和薄膜的评价结果如表 1 所示。

比较例 1

用称量加料器以 1.2kg/小时的速度将聚酰胺树脂 I 供给到带有筒直径为 20mm 的 T 型模头的双螺杆挤出机。在筒温度为 260 $^{\circ}$ C、螺旋转速为 80rpm 的条件下进行熔融混炼后，通过 T 型模头挤出薄膜状物，以 2.7m/分钟的速度取出的同时在 70 $^{\circ}$ C 的冷却辊上固化，得到厚度为 80 μ m 的薄膜。聚酰胺树脂 I 和薄膜的评价结果如第 1 表所示。

比较例 2

除在实施例 1 中不使用聚酰胺树脂 I，仅将尼龙 12 供给到双轴延伸机以外，与比较例 1 同样地进行薄膜的制作。尼龙 12 和薄膜的评价结果如表 1 所示。

比较例 3

在实施例 1 中含有聚酰胺树脂 I：60 质量%和尼龙 12：40 质量%的聚

酰胺树脂组合物干式混合后，试着制作薄膜，但是，挤出性不好，不能制膜。聚酰胺树脂组合物的评价结果如表 1 所示。

比较例 4

将 100 质量份的聚酰胺树脂组合物与 1 质量份的单碳化二亚胺化合物（东京化成工业（株）制，“N,N'-双(2,6-二异丙苯基)碳化二亚胺”）熔融混炼、冷却、固化、造粒制备热塑性树脂组合物颗粒，其中，该聚酰胺树脂组合物含有 60 质量%的聚酰胺树脂 I 和 40 质量%的尼龙 12。将得到的颗粒供给到带有筒直径为 20mm 的 T 型模头的双螺杆挤出机，与实施例 1 同样地进行薄膜的制作。得到的热塑性树脂组合物和薄膜的评价结果如表 1 所示。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
聚酰胺树脂组合物								
聚酰胺树脂 I (质量%)	70	60	30	45	100		60	60
尼龙 12 (质量%)	30	40	70			100	40	40
尼龙 11 (质量%)				55				
水分 (质量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05
热塑性树脂组合物								
聚酰胺树脂组合物 (质量份)	100	100	100	100	100	100	100	100
聚碳化二亚胺化合物 (质量份)	1	1	0.8	0.7				
单碳化二亚胺化合物 (质量份)								1
末端羧基浓度 (μ 当量/g)	48	28	20	68	75	51	28	28
末端氨基浓度 (μ 当量/g)	33	32	28	40	30	22	32	32
相对粘度	2.7	3.1	3.0	2.6	2.3	2.2	—	2.7
挤出性	○	○	○	○	○	○	×	○
薄膜成型体的物性								
破坏强度 (kgf/mm ²)	6	5	9	4	8	9	—	5
破坏延伸 (%)	70	240	460	130	3	570	—	220
弹性率 (kgf/mm ²)	230	200	120	170	320	80	—	200
冲孔强度 (kgf·cm/80 μ m)	1.1	11	38	17	0.8	>45	—	0.9
氧气透过率 (毫升/m ² ·天·atm)	2.0	2.8	100	5.5	1.1	300	—	2.5
燃料透过量 (g/天)	0.2	0.3	1.0	0.6	0.6	18	—	0.3

从上述表 1 可以看出, 在使用了聚酰胺 I、尼龙 11 或 12、及聚碳化二亚胺化合物的实施例 1-4 中, 与使用了聚酰胺 I 或尼龙 12 的比较例 1-2 相比, 得到了阻隔性和机械特性的平衡良好的热塑性树脂组合物。另外, 在未添加碳化二亚胺化合物的比较例 3 中, 挤出性不好, 不能成型为薄膜。在使用了单碳化二亚胺化合物的比较例 4 中, 与除了使用了聚碳化二亚胺化合物以外相同条件的实施例 2 相比, 冲孔强度降低至 1/10 以下。

工业实用性

本发明的热塑性树脂组合物阻隔性、强度、耐冲击性、尤其是对含有醇的燃料的阻隔性良好, 适用于燃料用容器、管、零件等各种成型体中。