



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 19 505 T2** 2006.09.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 276 604 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 19 505.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/03517**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 922 052.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/081077**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **01.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 1/08** (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2000121926 **24.04.2000** **JP**

2001098059 **30.03.2001** **JP**

(73) Patentinhaber:

Asahi Glass Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP; Ube Industries, Ltd., Ube, Yamaguchi, JP

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

NISHI, Limited, Eiichi c/o Asahi Glass Company, Ichihara-shi, Chiba, JP; NAGASHIMA, Limited, Masako c/o Asahi Glass Company, Yokohama-shi, Kanagawa, JP; ISOBE, Ltd., Noriyuki c/o Ube Industries, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP; NISHIOKA, Ltd., Tomoharu c/o Ube Industries, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP; IWATA, Ltd., Yoshiro c/o Ube Industries, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

(54) Bezeichnung: **KRAFTSTOFFSCHLAUCH**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen laminierten Schlauch zur Kraftstoffbeförderung (der in der vorliegenden Erfindung einfach als Kraftstoffschlauch bezeichnet wird) mit ausgezeichneter interlaminärer Haftfestigkeit wie auch ausgezeichneten Antistatikeigenschaften und Eigenschaften zur Vermeidung von Kraftstoffpermeation.

[0002] Genauer gesagt, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Kraftstoffschlauch, der selbst bei einer hohen Aufwickelgeschwindigkeit von 50 m/min eine interlaminäre Haftfestigkeit von mindestens 20 N/cm aufweist, wobei die interlaminäre Haftfestigkeit nur wenig von der Aufwickelgeschwindigkeit während der Herstellung des Schlauchs abhängt.

Stand der Technik

[0003] Bisher ist Fluorharz auf vielfältigen Gebieten verwendet worden, da es eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit, Wetterbeständigkeit, keine Klebrigkeit, eine geringe Abreibung, niedrige Dielektrizitätseigenschaften usw. aufweist. Beispielsweise kann als eine wichtige Anwendung eines Laminats ein Kraftstoffschlauch oder dergleichen genannt werden, der in einem Motorraum eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, wo er rauen Bedingungen wie hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Der Kraftstoffschlauch ist ein Schlauch für Rohrleitungen für den Transport von Benzinkraftstoff, der einen Alkohol oder eine aromatische Verbindung enthält.

[0004] In den letzten Jahren sind die Vorschriften hinsichtlich Permeation von Benzin durch einen Kraftstoffschlauch strenger geworden, und als eine Gegenmaßnahme für deren Einhaltung ist ein Kraftstoffschlauch mit einer Mehrschichtstruktur wie einer Doppelschichtstruktur vorgeschlagen worden. Insbesondere für die innere Schicht, die sich in direktem Kontakt mit dem Kraftstoff befindet, ist es wünschenswert, ein Harz zu verwenden, daß eine chemische Beständigkeit gegen in dem Kraftstoff vorhandenes Korrosionsmaterial wie Ethanol oder Methanol und ein Gassperrvermögen zum Verhindern einer Permeation von Material durch die innere Schicht aufweist. So betrachtet, gilt als Material für die innere Schicht ein Fluorharz mit Wärmebeständigkeit, chemischer Beständigkeit und Gassperrvermögen als eins der am stärksten bevorzugten Materialien. In dem Fall allerdings, wo sich beim Durchströmen von flüssigem Kraftstoff durch den Kraftstoffschlauch aus Fluorharz statische Elektrizität bildet und sich Ladungen aufbauen, entsteht die Notwendigkeit einer Entladung der gebildeten statischen Elektrizität durch ein Verfahren wie eines, bei dem dem Fluorharz Leitfähigkeit verliehen wird.

[0005] Andererseits wird für die äußere Schicht des Kraftstoffschlauchs üblicherweise ein Polyamidharz wie Polyamid 6, Polyamid 11 oder Polyamid 12 verwendet, das gewöhnlich ziemlich beständig ist.

[0006] Das Laminat, aus dem der Kraftstoffschlauch besteht, muß eine stabile interlaminäre Haftfestigkeit aufweisen, damit ein interlaminäres Ablösen während der Verarbeitung oder Verwendung verhindert werden kann. Als ein Mittel zum Verbessern der Haftfestigkeit kann beispielsweise ein Verfahren zur Verwendung eines Haftharzes oder ein Verfahren, worin zunächst ein Fluorharzrohr gebildet wird, das einer Oberflächenbehandlung unterzogen wird und dann rundum mit einem Polyamidharz beschichtet wird, erwähnt werden. Als ein kostengünstiges Verfahren kann insbesondere ein Coextrusionsformverfahren, bei dem ein Haftharz verwendet wird, genannt werden, da dabei kein Oberflächenbehandlungsschritt erforderlich ist.

[0007] Bisher hat sich beim Versuch, einen Kraftstoffschlauch mit einer Laminatstruktur, umfassend eine innere Schicht, hergestellt aus einem Fluorharz, und eine äußere Schicht, hergestellt aus einem Polyamidharz, das folgende Problem gezeigt. Da das Fluorharz nämlich im wesentlichen schlechte Hafteigenschaften besitzt, kann keine angemessene Haftfestigkeit erhalten werden, selbst wenn ein Fluorharzrohr oder ein Fluorharzfilm direkt mit einem Material aus dem Polyamidharz der äußeren Schicht beschichtet ist. Außerdem variiert die Haftfestigkeit in Abhängigkeit von dem Polyamidharz-Typ wahrscheinlich selbst dann, wenn ein gewisser Grad an Haftfestigkeit erhalten werden kann, und die Haftfestigkeit ist wahrscheinlich in vielen Fällen praktisch ungenügend.

[0008] Da es bisher schwierig war, ein Fluorharz der inneren Schicht direkt an das Polyamidharz der äußeren Schicht zu binden, ist versucht worden, zwischen den zwei Schichten eine Haftharzschiicht mit der Eigenschaft, sowohl an das Fluorharz als auch an das Polyamidharz zu haften, anzuordnen.

[0009] Als eine solche Haftschrift zum Anordnen zwischen den zwei Schichten ist beispielsweise ein Gemisch, umfassend ein Polyamidharz und ein Fluorharz (JP-A-7-53823, JP-A-7-53824, JP-A-8-156199, JP-A-4-224939, JP-A-8-258212 usw.), oder ein Haftfluorharz (JP-A-9-194815 usw.) vorgeschlagen worden.

[0010] Jedoch ist sogar bei einem solchen Kraftstoffschlauch mit einer zwischen den zwei Schichten angeordneten Haftharzschrift das Problem aufgetreten, daß die Haftfestigkeit zwischen der Fluorharzschrift und der Polyamidharzschrift in Abhängigkeit von der Formbedingung, insbesondere der Aufwickelgeschwindigkeit, variiert, wodurch keine angemessene Haftfestigkeit konstant erhalten werden kann.

[0011] EP 0 957 148 B1 beschreibt ein Haftfluorharz (A), umfassend ein Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer mit so einer Schmelzcharakteristik, daß sein Schmelzindex mindestens 40 beträgt, und so einer Infrarotabsorptionscharakteristik, daß es in seinem Infrarotabsorptionsspektrum einen ausgeprägten Absorptionspeak innerhalb eines Wellenzahlbereichs von 1.720 bis 1.800 cm^{-1} aufweist.

[0012] EP 0 650 987 A1 beschreibt ein Fluor-enthaltendes Haftpolymer, umfassend ein Fluor-enthaltendes Polymer mit Wasserstoffatomen, die an Kohlenstoffatomen seiner Hauptkette gebunden sind, und eine Pfropfverbindung mit einer Verknüpfungsgruppe, die an das Fluor-enthaltende Polymer pflanzen kann, und eine an das Fluor-enthaltende Polymer gepfropfte funktionelle Gruppe, die eine Hafteigenschaft bereitstellen kann.

[0013] WO 98/05493 beschreibt coextrudierte Schichten aus Polyamid und Fluorpolymer, die ohne eine Zwischenbindungsschicht allein durch die Haftaktivierung einer der Schichten, beispielsweise durch Einbringen einer dispergierten Phase von Maleinsäureanhydrid-gepfropftem Ethylen/Propylen/Dienpolymer in die Polyamidschicht, aneinander haften.

[0014] WO 96/05965 beschreibt ein Verfahren zum Erhöhen des Haftens einer ersten Schicht, umfassend Fluorpolymer, an eine zweite Schicht, umfassend ein schmelzverarbeitbares, im wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer.

Offenbarung der Erfindung

[0015] Als Gegenstand der vorliegenden Erfindung sollen die obengenannten Probleme gelöst werden und ein Kraftstoffschlauch, umfassend eine äußere Schicht, hergestellt aus einem Polyamidharz, und eine innere Schicht, hergestellt aus einem Fluorharz, insbesondere einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer, bereitgestellt werden, der eine ausgezeichnete Haftfestigkeit zwischen der inneren Schicht und der äußeren Schicht und ebenso ausgezeichnete Antistatikeigenschaften und Eigenschaften zur Verhinderung von Kraftstoffpermeation zeigt, wobei die interlaminiäre Haftfestigkeit im wesentlichen von der Aufwickelgeschwindigkeit unabhängig ist.

[0016] Die betreffenden Erfinder haben zum Lösen der obengenannten Probleme gründliche Studien durchgeführt, und als Ergebnis haben sie herausgefunden, daß durch Laminieren eines Polyamidhaftharzes und eines Ethylen/Tetrafluorethylen-Haftcopolymer ein Kraftstoffschlauch mit einer Schichtstruktur von mindestens zwei Schichten, wobei beide Schichten äußerst fest miteinander verbunden sind, erhalten werden kann, und somit ist die vorliegende Erfindung zustande gebracht worden. Die Lösung des obigen technischen Problems ist durch Bereitstellen des in den Ansprüchen definierten Gegenstands erreicht worden.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt nämlich den folgenden Kraftstoffschlauch bereit. Ein Kraftstoffschlauch mit einer Laminatstruktur, umfassend eine innere Schicht (A), hergestellt aus einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer, und eine äußere Schicht (B), hergestellt aus einem Polyamidharz, wobei die innere Schicht (A) aus einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer hergestellt ist, das an ein Polyamidharz haftend ist, und die äußere Schicht (B) aus einem Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, hergestellt ist, oder einem Gemisch von Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, und Polyamid 12(b), welches der Formel (2) genügt, hergestellt ist, wobei die Polyamide 12(a) und 12(b) der Formel (3) genügen und Polyamidharze sind, die eine Haftfestigkeit von mindestens 20 N/cm an die innere Schicht (A) zeigen, wobei das Polyamid 12(a) unter Verwendung von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam als die Hauptkomponente(n) und Einbringen eines polyfunktionalen Monomers, ausgewählt aus einem Diamin, einem Triamin, einer Dicarbonsäure oder einer Tricarbonsäure, dazu in einer Menge von 0,2 bis 10 Masse-%, bezogen auf 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam, gefolgt von Polymerisation, erhalten worden ist, und wobei das Polyamid 12(b) durch Polymerisieren von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam erhalten worden ist:



$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(b)} - 19,1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(b)} - \eta_{r(a)} \geq 0,3 \quad (3),$$

worin [COOH] die Äquivalenzkonzentration von Polyamid-terminalen Carbonsäuregruppen ist, [NH₂] die Äquivalenzkonzentration von Polyamid-terminalen Aminogruppen ist, und $\eta_{r(a)}$ und $\eta_{r(b)}$ die relativen Viskositäten der Polyamide 12(a) bzw. 12(b) sind.

Die beste Methode zur Durchführung der Erfindung

[0018] In dem erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauch ist die innere Schicht (A) im wesentlichen aus einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer (im folgenden manchmal einfach als ETFE bezeichnet) gebildet.

[0019] Ein bevorzugtes ETFE ist ein Tetrafluorethylen, das mit Ethylen in einem Verhältnis von 70/30 bis 30/70 (molares Verhältnis) copolymerisiert ist, oder ein Copolymer mit diesen Monomeren, das außerdem mit mindestens einem Fluorolefin oder einem anderen copolymerisierbaren Monomer als Ethylen, wie Propylen, copolymerisiert ist. Stärker bevorzugt ist ein Copolymer, bei dem Tetrafluorethylen/Ethylen/anderes copolymerisierbares Monomer in einem molaren Verhältnis von 30 bis 60/20 bis 60/0 bis 40, insbesondere von 40 bis 60/35 bis 60/0 bis 5 copolymerisiert sind.

[0020] Als so ein anderes copolymerisierbares Monomer kann beispielsweise ein α -Olefin wie Propylen oder Buten, ein Fluorolefin mit Wasserstoffatomen in der ungesättigten Gruppe, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid oder ein (Perfluoralkyl)ethylen wie (Perfluorbutyl)ethylen, ein Vinylether wie Alkylvinylether oder (Fluoralkyl)vinylether, ein Vinylester wie Vinylacetat oder Vinylbutyrat, ein (Meth)acrylat, wie ein (Fluoralkyl)acrylat oder ein (Fluoralkyl)methacrylat, oder ein Monomer ohne Wasserstoffatom in der ungesättigten Gruppe außer Tetrafluorethylen, wie Hexafluorpropylen oder Perfluor(alkylvinylether) genannt werden, wobei diese in Kombination verwendet werden können. Wie oben erwähnt, soll das hierin verwendete ETFE ein Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer, einschließlich eines Copolymers mit einem anderen copolymerisierbaren Monomer, darstellen.

[0021] In der vorliegenden Erfindung wird als ETFE besonders ein Ethylen/Tetrafluorethylen/Vinylacetat/(Perfluoralkyl)ethylen-Copolymer bevorzugt, wobei das molare Verhältnis an polymerisierten Einheiten, bezogen auf Ethylen, zu polymerisierten Einheiten, bezogen auf Tetrafluorethylen, von 30/70 bis 70/30 beträgt, und, bezogen auf die Gesamtanzahl an polymerisierten Einheiten, bezogen auf Ethylen und Tetrafluorethylen, die polymerisierten Einheiten, bezogen auf Vinylacetat, von 0,1 bis 15 Mol-% betragen und die polymerisierten Einheiten, bezogen auf (Perfluoralkyl)ethylen, von 0,01 bis 5 Mol-% betragen.

[0022] In der vorliegenden Erfindung kann ETFE durch verschiedene bekannte Polymerisationsverfahren, wie Massepolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation und Lösungspolymerisation, hergestellt werden. Dies kann in einem diskontinuierlichen oder einem kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung einer Rührpolymerisationsvorrichtung mit einem Einzelgefäß- oder Mehrgefäß-System, oder einer Rohrpolymerisationsvorrichtung stattfinden. Das durch dieses Verfahren erhaltene ETFE eignet sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung.

[0023] Das erfindungsgemäße ETFE ist dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polymer ist, das an ein Polyamidharz haftend ist. Dabei handelt es sich bei dem „haftenden Polymer“ um ETFE mit der Eigenschaft, an ein Polyamidharz zu haften. Insbesondere handelt es sich um ETFE, das so behandelt worden ist, daß es eine Haftfähigkeit verleiht, d. h. daß es eingeführte funktionale Gruppen umfaßt, die eine Haftfähigkeit verleihen.

[0024] Funktionale Gruppen, die eine Haftfähigkeit verleihen, sind Gruppen mit einer Reaktivität oder Polarität. Als bevorzugte Beispiele können eine Carboxylgruppe, ein Rest mit zwei Carboxylgruppen in einem Molekül, der einer Dehydratisierungskondensation unterzogen worden ist (im folgenden als Carboxylanhydridrest bezeichnet), eine Epoxygruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Aldehydgruppe, eine Aminogruppe, eine hydrolysierbare Silylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, eine Sulfogruppe und eine Ethergruppe genannt werden. Von diesen sind eine Carboxylgruppe, ein Carboxylanhydridrest, eine Epoxygruppe, eine hydrolysierbare Silylgruppe und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bevorzugt. Es können zwei oder mehrere unterschiedliche Typen dieser funktionalen Gruppen in einem ETFE-Molekül vorliegen.

[0025] Ein Verfahren zum Einführen dieser funktionalen Gruppen kann (1) ein Verfahren sein, wobei eine Ver-

bindung mit einer Bindungsgruppe, die gepfropft sein kann, und einer funktionalen Gruppe zum Verleihen einer Hafteigenschaft an ETFE gepfropft wird (im folgenden als Pfropfverbindung bezeichnet), kann (2) ein Verfahren sein, wobei mindestens eine funktionale Gruppe in das obenbeschriebene copolymerisierbare Monomer, das bei der Polymerisation von ETFE verwendet worden ist, eingeführt wird, oder kann (3) ein Verfahren, wobei ETFE beispielsweise durch ein freies Radikal modifiziert wird, oder ein Verfahren, wobei die Molekülkette zum Reduzieren des Molekulargewichts gespalten wird, sein.

(1) Bei dem Verfahren zum Pfropfen von ETFE handelt es sich um ein Verfahren zum Pfropfen einer Pfropfverbindung an ETFE. Bezug wird beispielsweise auf JP-A-7-173446, JP-A-10-311461 usw. genommen.

Speziell werden ETFE, eine Pfropfverbindung und ein Radikal-erzeugendes Mittel geschmolzen und bei einer Temperatur, bei der freie Radikale erzeugt werden, gemischt, wobei die Pfropfverbindung an ETFE gepfropft wird. Am stärksten wird ein Verfahren bevorzugt, bei dem das Pfropfen unter Schmelzkneten des Gemischs in einem Zylinder eines Extruders oder einer Spritzgießmaschine durchgeführt wird. ETFE, in welches durch Pfropfen funktionale Gruppen eingeführt worden sind, kann zu einem Formmaterial beispielsweise in Form von Pellets verarbeitet werden. Es wird außerdem bevorzugt, daß das Pfropfen, wie im folgenden beschrieben, in einer Formmaschine wie einem Extruder, gefolgt von Mehrschichtextrudieren oder dergleichen, durchgeführt wird, wodurch ein Formprodukt wie ein Mehrschichtschlauch erhalten wird. Bei dieser Pfropfverbindung handelt es sich um eine Verbindung mit der obengenannten funktionalen Gruppe wie einer Carboxylgruppe und einer Bindungsgruppe wie einer organischen Gruppe mit einer terminalen α -, β -ungesättigten Doppelbindung, einer Peroxygruppe oder einer Aminogruppe. Es können beispielsweise eine ungesättigte Carbonsäure, eine Epoxygruppen-enthaltende ungesättigte Verbindung, eine hydrolysierbare Silylgruppen-enthaltende ungesättigte Verbindung oder eine Epoxygruppen-enthaltende Peroxyverbindung erwähnt werden. Am stärksten bevorzugt ist ein ungesättigtes Carboxylanhydrid wie Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäureanhydrid. Die Pfropfverbindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 100 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile ETFE, verwendet.

Das bevorzugte Mittel zum Erzeugen des freien Radikals weist eine Zersetzungstemperatur innerhalb des Bereichs von 120 bis 350°C und eine Halbwertszeit von etwa einer Minute auf. Erwähnt werden können beispielsweise ein Ketonperoxid, ein Dialkylperoxid wie 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexan, ein Peroxydicarbonat wie Diisopropylperoxydicarbonat, ein Hydroperoxid wie tert-Butylhydroperoxid, ein Alkylperester wie tert-Butylperoxyisobutylat, ein Diacylperoxid wie Dichlorbenzoylperoxid oder Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, oder Lauroylperoxid. Ein solches Mittel wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Masseteilen, bezogen auf ein Masseteil der Pfropfverbindung, verwendet.

(2) Bei dem Verfahren zum Einführen einer funktionalen Gruppe in mindestens eins der obenbeschriebenen copolymerisierbaren Monomere, die bei der Polymerisation von ETFE verwendet werden, können beispielsweise die folgenden (a) bis (e) als die eine funktionale Gruppe-enthaltenden Monomere verwendet werden.

(a) Ein Perfluorvinylethermonomer, dargestellt durch $R_f(\text{OCFXCF}_2)_m\text{OCF}=\text{CF}_2$ (worin R_f eine C_{1-6} -Perfluoroalkylgruppe ist, X ein Fluoratom oder eine Trifluormethylgruppe ist und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist), (b) ein Perfluorvinylethermonomer mit einer Gruppe, die leicht in eine Carboxylgruppe oder eine Sulfogruppe, wie $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ oder $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, umwandelbar ist, (c) ein Vinylestermonomer wie Vinylacetat, (d) ein Vinylethermonomer, wie Ethylvinylether, Cyclohexylvinylether oder Hydroxybutylvinylether, und (e) ein Allylethermonomer wie Methylallylether. Diese copolymerisierbaren Monomere können allein oder in Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden. Außerdem kann eine funktionale Gruppe beispielsweise durch ein freies Radikal entwickelt werden, oder eine Verbindung, die eine funktionale Gruppe enthält, kann als Polymerisationsinitiator verwendet werden.

(3) Das Verfahren zum Modifizieren von ETFE oder das Verfahren, das bewirkt, daß die Molekülkettenspaltung das Molekulargewicht reduziert, beispielsweise durch freie Radikale, kann beispielsweise ein Verfahren sein, wobei ein Peroxid in einer Menge von etwa 0,01 bis 9 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile ETFE, vermischt wird, gefolgt von Schmelzkneten bei einer Temperatur von mindestens der Zersetzungstemperatur des Peroxids und bei der durch die erzeugten freien Radikale ETFE modifiziert wird, oder bewirkt wird, daß die Molekülkettenspaltung das Molekulargewicht reduziert (siehe JP-A-11-320770).

[0026] Wie oben erwähnt, umfaßt die erfindungsgemäße Behandlung zum Einführen einer funktionalen Gruppe, die eine Hafteigenschaft verleihen soll, die Behandlung zum Verleihen einer Hafteigenschaft durch Modifizieren von ETFE, oder indem bewirkt wird, daß die Molekülkettenspaltung das Molekulargewicht reduziert. Somit kann ein anderes Verfahren ein Verfahren zum Verleihen einer Hafteigenschaft durch Modifizieren von ETFE oder durch Reduzieren des Molekulargewichts unter Bestrahlung, beispielsweise Hochenergiestrahlen, oder durch 5- bis 30minütige Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 300°C, vorzugsweise von 330 bis 400°C, sein.

[0027] Dem ETFE zum Bilden der inneren Schicht (A) des erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauchs können

noch weitere optionale Komponenten, wie ein anderes thermoplastisches Harz, ein Füllmittel wie Siliciumdioxid, Kohlenstoff, Glasfaser oder Kohlenstofffaser, ein Pigment, ein Weichmacher, ein Haftvermittler, ein Silanhaftvermittler, ein Flammverzögerungsmittel und ein optischer Stabilisator innerhalb eines Bereichs, in dem die Leistung des Kraftstoffschlauchs nicht eingeschränkt wird, beigemischt werden.

[0028] In dem erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauch wird die äußere Schicht (B) durch ein Polyamidharz gebildet. In der vorliegenden Erfindung ist das Polyamidharz (im folgenden manchmal einfach als PA bezeichnet) ebenfalls dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haftpolymer ist. Mit „Haftpolymer“ ist, wie auch bei ETFE, ein Haftpolyamidharz gemeint, das so behandelt worden ist, daß es eine Hafteigenschaft verleiht.

[0029] Es sind verschiedene Arten, wie etwa ein Haftpolyamidharz, erhältlich. Im wesentlichen ist jedoch die Anzahl der terminalen Aminogruppen und der terminalen Carboxylgruppen sowie die relative Viskosität des Harzes innerhalb der spezifischen Bereiche festgelegt. Davon ist Polyamid 12 (im folgenden manchmal als PA12 bezeichnet) bevorzugt, das eine polymerisierte Einheit, dargestellt durch die Formel (4), und eine Amidbindung (-CONH-) umfaßt:



[0030] Dieses Haftpolyamid 12 ist Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, oder ein Gemisch von Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, und Polyamid 12(b), welches der Formel (2) genügt, wobei die Polyamide 12(a) und 12(b) vorzugsweise Polyamidgemische sind, welche der Formel (3) genügen:

$$[COOH] + [NH_2] \geq 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(a)} - 19,1) \quad (1)$$

$$[COOH] + [NH_2] < 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(b)} - 19,1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(b)} - \eta_{r(a)} \geq 0,3 \quad (3),$$

worin [COOH] die Äquivalenzkonzentration von Polyamid-terminalen Carbonsäuregruppen ist, [NH₂] die Äquivalenzkonzentration von Polyamid-terminalen Aminogruppen ist, und $\eta_{r(a)}$ und $\eta_{r(b)}$ die relativen Viskositäten der Polyamide 12(a) bzw. 12(b) sind.

[0031] Dabei sind [COOH] und [NH₂] Werte, die aus den Titern durch ein Alkali bzw. eine Säure erhältlich sind.

[0032] Die obigen Konzentrationen der terminalen Carbonsäuregruppen und terminalen Aminogruppen und die relativen Viskositäten (η_r) sind Werte, die durch die im folgenden beschriebenen Verfahren gemessen worden sind.

[0033] Außerdem beträgt in der vorliegenden Erfindung die Obergrenze von [COOH] + [NH₂] in der Formel (1) vorzugsweise höchstens 30. Wenn [COOH] + [NH₂] mehr als 30 beträgt, liegt ein niedriges Molekulargewicht vor, wodurch sich ein kontinuierliches Pelletisieren gewöhnlich als schwierig erweist.

[0034] In der vorliegenden Erfindung wird durch Laminieren der äußeren Schicht (B) eines Polyamidharzes, hergestellt aus einem solchen Haftpolyamidharz, auf die innere Schicht (A), hergestellt aus ETFE, eine Haftfestigkeit von mindestens 20 N/cm erhalten.

[0035] In der vorliegenden Erfindung kann ein solches Haftpolyamidharz das obengenannte Einzelpolyamid 12(a) oder ein Gemisch (eine Mischung) aus Polyamid 12(a) und Polyamid 12(b) sein. Wenn das Gemisch verwendet wird, beträgt das Masseverhältnis des Polyamids 12(a) zu dem Polyamid 12(b) vorzugsweise 2 bis 60/40 bis 98 (Masse-%), stärker bevorzugt 5 bis 50/50 bis 95 (Masse-%).

[0036] Der Mechanismus der Haftvermittlung durch die Mischung von Polyamid 12(a) und Polyamid 12(b), wie oben beschrieben, ist zwar noch nicht eindeutig verstanden worden, aber es wird folgendes angenommen. Es wird angenommen, daß es beim Schmelzen einen Viskositätsunterschied zwischen den zwei Stoffen gibt, wobei während des Coextrusionsformens mit ETFE das Haftpolyamid 12(a) mit einer niedrigeren Viskosität in der Umgebung der Grenzfläche des ETFE und des Polyamidharzes selektiv verteilt wird, wodurch ein Laminat, welches eine hohe Haftfestigkeit zwischen den Schichten entwickelt hat, erhältlich ist.

[0037] In der vorliegenden Erfindung wird das Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, unter Verwendung von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam als eine Hauptkomponente und Einbringen eines

polyfunktionalen Monomers, wie eines Diamins, eines Triamins, einer Dicarbonsäure oder einer Tricarbonsäure, dazu zum Verbessern der Haftenhaftigkeit, gefolgt von Polymerisation, erhalten.

[0038] Als das für die Polymerisation einzubringende Diamin können beispielsweise 1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1,13-Tridecandiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, m-Xylyldiamin, p-Xylyldiamin, Norbornandiaminomethyl oder Isophorondiamin genannt werden.

[0039] Als das für die Polymerisation einzubringende Triamin können beispielsweise Diethylentriamin, Bis(pentamethylen)triamin, Bis(hexamethylen)triamin, Bis(heptamethylen)triamin, Bis(octamethylen)triamin, Bis(nonanmethylen)triamin, Bis(decamethylen)triamin, Bis(undecamethylen)triamin, Bis(dodecamethylen)triamin oder Tris(2-aminoethyl)amin genannt werden.

[0040] Als die für die Polymerisation einzubringende Dicarbonsäure können beispielsweise Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure genannt werden.

[0041] Als die für die Polymerisation einzubringende Tricarbonsäure können beispielsweise 1,2,4-Butantricarbonsäure, 1,3,5-Pentantricarbonsäure, 1,2,6-Hexantricarbonsäure, 1,3,6-Hexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure oder Trimesinsäure genannt werden.

[0042] Die Menge eines solchen polyfunktionalen Monomers beträgt, bezogen auf 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam, 0,2 bis 10 Masse-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 10 Masse-%.

[0043] In der vorliegenden Erfindung wird Polyamid 12(b), welches der Formel (2) genügt, durch ein herkömmliches Verfahren, beispielsweise durch Polymerisieren von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam, erhalten.

[0044] Durch Polymerisieren des oben beschriebenen Monomers wird im wesentlichen das Polyamidharz erhalten. Dabei kann es sich jedoch um ein Polyamidharz handeln, daß mindestens ein daran copolymerisiertes anderes Monomer, innerhalb eines Bereichs, in dem der Zweck der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird, und innerhalb eines Bereichs von weniger als 50 Masse-%, vorzugsweise höchstens 40 Masse-%, stärker bevorzugt höchstens 30 Masse-%, am stärksten bevorzugt höchstens 20 Masse-%, aufweist.

[0045] Als ein solches anderes Monomer für die Copolymerisation können beispielsweise ϵ -Caprolactam, 6-Aminocapronsäure, ϵ -Heptanlactam, 7-Aminoheptansäure, α -Pyrrolidon, α -Piperidon, 11-Aminoundecansäure, Undecanlactam, ein Diamin, wie Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Undecamethyldiamin oder Dodecamethyldiamin, oder eine Dicarbonsäure, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure, genannt werden.

[0046] Das erfindungsgemäße Polyamidharz kann durch ein als solches bekanntes Polyamidpolymerisationsverfahren wie ein diskontinuierliches Polymerisationsverfahren oder ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren aus dem oben genannten Monomer hergestellt werden. Bei der Vorrichtung für die Polymerisation kann es sich vorzugsweise beispielsweise um einen diskontinuierlichen Reaktor, eine kontinuierliche Einzel-tank- oder Mehrtankpolymerisationsvorrichtung, eine kontinuierliche Röhrenpolymerisationsvorrichtung oder einen Knetreaktionsextruder handeln.

[0047] Das Herstellungsverfahren kann vorzugsweise geteilt in einen Vorpolymerisationsschritt mit einer Ringöffnungsreaktion oder eine anfängliche Polykondensation in geschmolzenem Zustand und einen anschließenden Nachpolymerisationsschritt mit einer Polykondensation in geschmolzenem Zustand unter atmosphärischem Druck oder reduziertem Druck durchgeführt werden, wodurch ein Produkt mit hohem Molekulargewicht erhalten werden kann. Zum Beschleunigen der Polymerisation wird ebenso ein Festphasenpolymerisationsverfahren bevorzugt.

[0048] Das erfindungsgemäße Polyamidharz wird im wesentlichen durch Polymerisieren des oben genannten Monomers erhalten. Jedoch kann dazu ein anderes Polyamidharz oder ein anderes Harz als ein Polyamidharz innerhalb eines Bereichs, in dem der Zweck der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird, und innerhalb eines Bereichs von nicht mehr als 40 Masse-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Masse-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 20 Masse-% beigemischt werden.

[0049] Das beizumischende Polyamidharz kann beispielsweise Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11, Polyamid 6·10, Polyamid 6·12, Polyamid 12·12, Polyamid 6/66 Copolymer oder Polyamid 6/12 Copolymer sein. Als ein anderes Polymer als Polyamidharz können beispielsweise Polypropylen, ein Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymerharz, Polyphenylenoxid, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat erwähnt werden.

[0050] In das erfindungsgemäße Polyamidharz kann ein Weichmacher oder ein Mittel zum Verleihen von Schlagfestigkeit eingeführt werden. Der Weichmacher kann beispielsweise Benzolsulfonsäurebutylamid oder ein Ester von p-Hydroxybenzoesäure mit einem geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkohol mit 6 bis 21 Kohlenstoffatomen (wie 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat) sein. Der Weichmacher wird vorzugsweise in einer Menge innerhalb eines Bereichs eingeführt, in dem der Platzdruck des zu formenden Rohrs nicht reduziert wird bzw. kein Problem des Ausblutens des Weichmachers auftritt. Die Menge des eingeführten Weichmachers beträgt bezogen auf 100 Masseteile der Polyamidharzkomponente gewöhnlich 0 bis 30 Masseteile, vorzugsweise 0 bis 15 Masseteile.

[0051] Als das Mittel zum Verleihen von Schlagfestigkeit können beispielsweise ein Kautschuk, ein Elastomer oder ein modifiziertes Produkt derer, wie ein Ionomer, ein Ethylen/Propylen-Copolymer, ein Ethylen/Propylen-terpolymer, ein Polystyrol/Polyethylenbutylen-Blockcopolymer, ein Polystyrol/hydriertes Polyisopren-Blockcopolymer oder Ethylenoctenkautschuk, oder ein Gemisch daraus verwendet werden. Die Menge des Mittels zum Verleihen von Schlagfestigkeit liegt vorzugsweise innerhalb eines Bereichs, in dem der Platzdruck des Rohrs nicht reduziert wird bzw. kein Problem der Wetterbeständigkeit auftritt, und beträgt, bezogen auf 100 Masseteile der Polyamidharzkomponente gewöhnlich 0 bis 20 Masseteile, vorzugsweise 0 bis 10 Masseteile.

[0052] Es ist möglich, in das erfindungsgemäße Polyamidharz innerhalb eines Bereichs, in dem sein Zweck nicht beeinträchtigt wird, folgende Mittel einzuführen: ein Antioxidationsmittel, wie beispielsweise ein Phenol-, Thioether-, Phosphit- oder Aminantioxidationsmittel, einen UV-Absorber, wie beispielsweise einen Salicylat-, Benzophenon-, Benzotriazol-, Cyanoacrylat- oder Metallkomplexsalz-UV-Absorber, ein Witterungsbeständigkeitsverbesserungsmittel vom HALS-Typ, ein Antistatikmittel, wie Alkylamin, ein Alkylamid, Alkylether, Alkylphenylether, Glycerolfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Alkylsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, Alkylphosphat, ein quartäres Ammoniumsalz oder Alkylbetain, ein anorganisches Flammverzögerungsmittel wie roter Phosphor, Zinkoxid, Zirconiumhydroxid, Bariummetabolat, Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, ein organisches Flammverzögerungsmittel, wie beispielsweise ein Halogen-, Phosphat-, Melamin- oder Cyanursäureflammverzögerungsmittel, ein Flammverzögerungshilfsmittel, wie Antimontrioxid, oder andere Mittel, wie Keimbildner, Schmiermittel, Pigment oder Farbstoff.

[0053] Zum Bilden der Laminatstruktur des erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauchs, die eine innere Schicht (A), hergestellt aus oben beschriebenem ETFE, und eine äußere Schicht (B), hergestellt aus PA, umfaßt, sind die folgenden Laminierungsausführungsformen verfügbar.

[0054] Wenn als ETFE ein an das Polyamidharz haftendes ETFE verwendet wird, ist PA das Haftpolyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, oder ein Gemisch aus Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, und Polyamid 12(b), welches der Formel (2) genügt, wobei die Polyamide 12(a) und 12(b) ein Gemisch bilden, welches der Formel (3) genügt, und eine Haftfestigkeit von mindestens 20 N/cm an die innere Schicht (A) aufweisen:

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] \geq 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(a)} - 19,1) \quad (1)$$

$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(b)} - 19,1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(b)} - \eta_{r(a)} \geq 0,3 \quad (3),$$

[0055] Hierbei handelt es sich um die in Anspruch 1 definierte Ausführungsform.

[0056] Außerdem kann hinsichtlich der bevorzugten Beispiele der funktionalen Gruppen, die in das oben erwähnte Haft-ETFE eingeführt werden sollen, ein Haft-ETFE mit mindestens einer funktionalen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Carboxylgruppe, einem Carboxylanhydridrest, einer Epoxygruppe, einer Hydroxylgruppe, einer Isocyanatgruppe, einer Estergruppe, einer Amidgruppe, einer Aldehydgruppe, einer Aminogruppe, einer hydrolysierbaren Silylgruppe, einer Cyanogruppe, einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, einer Sulfogruppe und einer Ethergruppe, welche, wie in Anspruch 2 definiert, eingeführt werden, genannt werden.

[0057] In dem erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauch beträgt die Haftfestigkeit zwischen der inneren Schicht (A) und der äußeren Schicht (B) mindestens 20 N/cm, vorzugsweise mindestens 30 N/cm, stärker bevorzugt mindestens 40 N/cm, am stärksten bevorzugt mindestens 50 N/cm.

[0058] Insbesondere in der vorliegenden Erfindung kann während der Herstellung des Kraftstoffschlauchs eine so hohe interlaminäre Haftfestigkeit selbst bei einer hohen Aufwickelgeschwindigkeit von beispielsweise 50 m/min erhalten werden. Mit anderen Worten zeichnet sich die vorliegende Erfindung dadurch aus, daß während der Herstellung des Kraftstoffschlauchs die Abhängigkeit der interlaminären Haftfestigkeit von der Aufwickelgeschwindigkeit sehr gering ist.

[0059] Die Kombination aus der funktionalen Gruppe des Haft-PA und der funktionalen Gruppe des Haft-ETFE wird vorzugsweise so ausgewählt, daß eine chemische Bindung gebildet wird. In dem Fall nämlich, wo die endständigen Gruppen des Haft-PA Aminogruppen-überschüssig sind, ist es bevorzugt, eine solche Kombination auszuwählen, bei der die funktionalen Gruppen des Haft-ETFE saure Gruppen sind. Andererseits ist es in einem Fall, wo die endständigen Gruppen des Haft-PA Carboxylgruppen-überschüssig sind, bevorzugt, eine solche Kombination auszuwählen, bei der die funktionalen Gruppen des Haft-ETFE basische Gruppen sind.

[0060] Wenn der erfindungsgemäße Kraftstoffschlauch zum Transport von flüssigem Kraftstoff verwendet werden soll, muß die innere Schicht, vor allem das innerste Material, eine Antistatikeigenschaft aufweisen. Im Hinblick auf ein effektives Bereitstellen der Antistatikeigenschaft liegt in einem solchen Fall der spezifische Durchgangswiderstand als ein Leitfähigkeitsindex als ein Grad der Antistatikeigenschaft vorzugsweise im Bereich von 1 bis $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Die Leitfähigkeit wird vorzugsweise durch Einbringen eines Leitfähigkeit-verleihenden Füllstoffs in die inner Schicht entwickelt.

[0061] Der Leitfähigkeit-verleihende Füllstoff kann beispielsweise ein Metallpulver etwa aus Kupfer, Nickel oder Silber, eine Metallfaser etwa aus Eisen oder Edelstahl, Kohleschwarz, Zinkoxid, Glasperlen oder eine anorganische Metallverbindung wie Titanoxid, dessen Oberfläche beispielsweise durch Metallspatzen oder stromloses Abscheiden beschichtet worden ist, sein. Davon ist Kohleschwarz am stärksten bevorzugt, da die auf der Teilchenoberfläche vorliegenden Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen als Haftgruppen zum Verbessern der Hafteigenschaft der inneren Schicht dienen.

[0062] Die Menge des Leitfähigkeit-verleihenden Füllstoffs wird zwar in Abhängigkeit des Füllmitteltyps, der Zusammensetzung aus ETFE und Fluorharz zum Bilden der innersten Schicht, der festgelegten Leitfähigkeitsleistung des Kraftstoffschlauchs, der Formbedingungen usw. zweckmäßig bestimmt, beträgt aber gewöhnlich vorzugsweise 1 bis 30 Masseteile, besonders bevorzugt 5 bis 20 Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile des Harzes, welches die innere Schicht bildet, wie ETFE.

[0063] Der erfindungsgemäße Kraftstoffschlauch weist zwar im wesentlichen eine Laminatstruktur auf, wobei das Haft-PA und Haft-ETFE laminiert sind, kann allerdings ebenso folgende Schichtstruktur aufweisen. Er kann also eine Mehrschichtstruktur aufweisen, wie bei (1) einem Dreischichtschlauch aus PA/Haft-PA/Haft-ETFE (mit oder ohne Leitfähigkeit) oder aus Haft-PA/Haft-ETFE/Fluorharz (mit oder ohne Leitfähigkeit), (2) einem Vierschichtschlauch aus PA/Haft-PA/Haft-ETFE/Fluorharz (mit oder ohne Leitfähigkeit) oder aus Haft-PA/Haft-ETFE/Fluorharz/leitfähigem Fluorharz, oder (3) einem Fünfschichtschlauch aus PA/Haft-PA/Haft-ETFE/Fluorharz/leitfähigem Fluorharz. Hierbei wird als ein anderes Fluorharz als Haft-ETFE gewöhnliches ETFE oder Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer bevorzugt. Diese Mehrschichtstrukturen entsprechen den in den Ansprüchen 5 bis 8 definierten Konstruktionen.

[0064] Die Größe des erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauchs ist nicht besonders eingeschränkt, der Außendurchmesser liegt aber vorzugsweise im Bereich von 5 bis 30 mm und der Innendurchmesser vorzugsweise im Bereich von 3 bis 25 mm. Auch die Dicke der entsprechenden Schichten, welche den Kraftstoffschlauch bilden, ist nicht besonders eingeschränkt, liegt aber vorzugsweise jeweils im Bereich von 0,05 bis 2,0 mm. Als Beispiel ist ein Kraftstoffschlauch mit einem Außendurchmesser von 8 mm, einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1 mm (innere Schicht: 0,2 mm, äußere Schicht: 0,8 mm) zu nennen.

[0065] Das Verfahren zum Bilden des erfindungsgemäßen Kraftstoffschlauchs mit einer Schichtstruktur kann beispielsweise ein Verfahren sein, wobei durch einen Extruder zylindrische innere und äußere Schichten getrennt gebildet werden und die innere Schicht durch ein Wärmeschrumpfrohr mit der äußeren Schicht beschichtet wird, oder es kann ein Verfahren sein, wobei zuerst ein Innenschichtrohr durch einen Innenschichtextruder gebildet wird und dann durch einen Außenschichtextruder eine äußere Schicht auf der äußeren Oberfläche gebildet wird. Am stärksten bevorzugt wird der Kraftstoffschlauch jedoch durch Coextrusionsformen ge-

bildet, wobei das Haft-PA, das die äußere Schicht bildet, und das Haft-ETFE, das die innere Schicht bildet, im geschmolzenen Zustand coextrudiert und wärmeengeschmolzen (durch Schmelzen verbunden) werden, um in einem Schritt einen Schlauch mit einer Doppelschichtstruktur zu bilden.

[0066] Auch dann wenn der Schlauch eine Laminatstruktur aus drei oder mehr Schichten besitzt, kann das Coextrusionsformen in gleicher Weise durchgeführt werden.

[0067] Gewöhnlich werden die Harze für die äußere und die innere Schicht jeweils vorzugsweise vorher pelletisiert. Das heißt, dem ETFE oder einem Polyamidharz werden mittels eines Langsamrotationsmischers wie eines V-Mischers oder einer Drehtrommel oder eines Schnellrotationsmischers wie eines Henschel-Mischers vorgegebene Mengen an benötigtem Harz und verschiedene Zusatzstoffe wie Weichmacher beigemischt, gefolgt von Schmelzkneten beispielsweise durch einen Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder oder eine Doppelwellenknetmaschine zum Pelletisieren. Dabei kann ein Zusatzstoff, der bei Raumtemperatur flüchtig ist, wie ein Weichmacher, in den Zylinder einer Schmelzknetmaschine zum Schmelzkneten eingespritzt werden. Das Pelletisieren wird bevorzugt durch mechanisches Kneten bei einer Temperatur, bei der alle Harzkomponenten schmelzen, durchgeführt. Damit einem Fluorharz ein Leitfähigkeit-verleihender Füllstoff gleichmäßig beigemischt werden kann, wird besonders bevorzugt ein Extruder gleichlaufenden Doppelschnecken verwendet.

[0068] Außerdem ist es ebenso bevorzugt, daß beim Coextrusionsformen alle Bestandteile zum Formen der Zusammensetzungen der jeweiligen Schichten jeweils in Trichter eines Extruders geschickt werden und das Mischen, Pfpfen usw. der entsprechenden Schichten in dem Extruder durchgeführt wird, gefolgt von Coextrusionsformen, so daß das Mischen, Pfpfen usw. wie auch das Coextrusionsformen im wesentlichen gleichzeitig durchgeführt werden.

[0069] In der vorliegenden Erfindung wurden die Eigenschaften eines Polyamidharzes und verschiedene physikalische Eigenschaften eines Kraftstoffschlauchs durch die folgenden Verfahren gemessen.

Messung der Konzentration der endständigen Carboxylgruppen eines Polyamidharzes

[0070] Eine vorgegebene Menge einer Polyamidprobe wurde in einen Dreihalskolben gegeben und 40 ml Benzylalkohol wurden zugegeben. Dann wurde der Kolben bei 180°C unter Stickstoffstrom in eine Ölbadeinheit getaucht. Das Rühren wurde durch einen am oberen Abschnitt angebrachten Rührmotor durchgeführt, und das Titrieren wurde mit N/20 Kaliumhydroxid (Ethanollösung) unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator durchgeführt, woraufhin die Normalkonzentration durch die folgende Formel erhalten wurde.

$$[\text{COOH}] = \text{COOH-Äquivalente}/10^5 \text{ g}$$

Messung der Konzentration der endständigen Aminogruppen eines Polyamidharzes

[0071] Eine vorgegebene Menge einer Polyamidprobe wurde in einen Dreihalskolben mit Absperrhähnen gegeben und 40 ml eines vorher hergestellten Lösungsmittels Phenol/Methanol (Volumenverhältnis: 9/1) wurde zugegeben, gefolgt von Rühren mit einem Magnetrührer zum Auflösen. Dann wurde das Titrieren mit N/20 Chlorwasserstoffsäure unter Verwendung von Thymolblau als Indikator durchgeführt, und daraufhin wurde die Normalkonzentration durch die folgende Formel erhalten.

$$[\text{NH}_2] = \text{NH}_2\text{-Äquivalente}/10^5 \text{ g}$$

Messung der relativen Viskosität (η_r) eines Polyamidharzes

[0072] Eine Polyamidprobe wurde gemäß JIS K6810 bei einer Konzentration von 10 g/dm³ unter Verwendung von 98 Masse-% Schwefelsäure als Lösungsmittel vollständig aufgelöst, woraufhin die relative Viskosität bei 25°C mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters gemessen wurde.

Messung der Haftfestigkeit (Schmelzbindefestigkeit)

[0073] Ein durch Extrusionsformen hergestellter Schlauch (ein laminiertes Schlauch) wurde auf eine Länge von 20 cm zugeschnitten und weiter längsgeschnitten, wodurch eine Probe erhalten wurde. Vom Ende der äußeren und der inneren Schicht wurde mit Kraft 1 cm abgeschält, und mittels eines kleinen Zugfestigkeitsmessers wurden die äußere Schicht und die innere Schicht zusammengequetscht, und eine Schicht wurde bei ei-

ner Geschwindigkeit von 30 mm/min abgezogen. Die maximale Festigkeit wurde als Haftfestigkeit (N/cm) bestimmt. In der vorliegenden Erfindung beträgt die Haftfestigkeit des Kraftstoffschlauchs vorzugsweise mindestens 20 N/cm, stärker bevorzugt mindestens 30 N/cm, noch stärker bevorzugt mindestens 40 N/cm, am stärksten bevorzugt mindestens 50 N/cm. Außerdem ist ihre Abhängigkeit von der Aufwickelgeschwindigkeit während der Herstellung eines Schlauchs vorzugsweise so gering wie möglich, und ist vorzugsweise mindestens 20 N/cm, auch wenn die Aufwickelgeschwindigkeit bis zu 50 m/min beträgt.

Messung der Leitfähigkeit

[0074] Die Leitfähigkeit wurde aus den Meßergebnissen des spezifischen Durchgangswiderstands bestimmt. Als Probe diente eine innere Schicht, die durch Abschälen zur Zeit der Haftfestigkeitsmessung erhalten wurde. Mit einer Meßvorrichtung wie Loresta AP (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation) wurde ein Vierermeßkopf unter einer Last von 10 N mit der Probe in Kontakt gebracht, woraufhin der spezifische Durchgangswiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) gemessen wurde. In der vorliegenden Erfindung liegt der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht vorzugsweise bei einem Niveau von 1 bis $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Messung des Gasperrvermögens

[0075] Die Probe wurde durch Zuschneiden eines Laminatschlauchs auf eine Länge von 10 cm erhalten. Die Probe wurde bei 110°C zwei Stunden getrocknet, und dann wurde die Masse gemessen. Anschließend wurde ein Kraftstoff darin eingeschlossen und beide Enden wurden abgedichtet. Dieser Schlauch wurde in einen Tank mit einer konstanten Temperatur von 60°C gelegt. Nach 24 Stunden wurde der Schlauch herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt, woraufhin die Masse gemessen wurde. Zur Berechnung des Kraftstoffpermeationskoeffizienten ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$) wurde die Masseänderung durch die Oberfläche der inneren Schicht und durch 24 Stunden geteilt.

[0076] Wenn dabei als Testkraftstoff ein Kraftstoffgemisch aus Isooctan/Toluol (Volumenverhältnis: 1/1) verwendet wird, beträgt der Kraftstoffpermeationskoeffizient vorzugsweise weniger als $6 \text{ (g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$, stärker bevorzugt weniger als $0,5 \text{ (g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$, am stärksten bevorzugt weniger als $0,1 \text{ (g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$. Damit ein ausreichendes Gasperrvermögen gewährleistet werden kann, beträgt die Dicke der inneren Schicht (ETFE) vorzugsweise mindestens $0,1 \text{ mm}$. Besonders bevorzugt ist eine Schichtstruktur aus mindestens zwei Schichten, einer inneren Schicht (A) und einer Fluorharzschicht, und die Gesamtdicke beträgt vorzugsweise mindestens $0,1 \text{ mm}$.

[0077] Die vorliegende Erfindung wird nun in bezug auf die Herstellungsbeispiele, Arbeitsbeispiele und Vergleichsbeispiele ausführlicher beschrieben. Allerdings ist die vorliegende Erfindung keinesfalls auf diese speziellen Beispiele beschränkt.

[0078] Durch die folgenden Herstellungsbeispiele 1 bis 10 wurden Pellets auf Polyamiden und ETFE zum Bilden der äußeren und der inneren Schicht von Schläuchen hergestellt.

Herstellungsbeispiel 1 (Polyamidpellets 1)

[0079] Es wurden 100 Masseteile 12-Aminododekansäure und 0,5 Masseteile Tris(2-aminoethyl)amin einer Schmelzpolykondensation in einem Polymerisationstank unterzogen, um Polyamid 12(a) herzustellen. Das geschmolzene Polymer, das einem unteren Teil des Polymerisationstanks entnommen wurde, wurde mit einem Kühlapparat abgekühlt und dann mit einer Pelletisiermaschine pelettiert (im folgenden werden die erhaltenen Pellets als PA-Pellets 1 bezeichnet). In bezug auf die PA-Pellets 1 wurden die relative Viskosität, die Konzentration der endständigen Carboxylgruppen und die Konzentration der endständigen Aminogruppen gemessen, wobei folgendes Ergebnis erhalten wurde: relative Viskosität $\eta_{r(a)} = 2,3$ und $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 12,5$.

[0080] Somit bestätigte sich, daß Polyamid 12(a) der Beziehung der Formel (1) genügte, da $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 12,5$ wesentlich mehr als die rechte Seite der Formel (1) $= 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(a)} - 19,1) = 9,2$ betrug.

Herstellungsbeispiel 2 (Polyamidpellets 2)

[0081] Die Polyamidpellets 2 sind Pellets eines Gemischs aus obigem Polyamid 12(a) und Polyamid 12(b). Das Polyamid 12(b) wies eine relative Viskosität $\eta_{r(b)} = 2,87$ und $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] = 5,5$ auf.

[0082] Somit bestätigte sich, daß Polyamid 12(b) der Beziehung der Formel (2) genügte, da $[\text{COOH}] + [\text{NH}_2]$

= 5,5 weniger als die rechte Seite der Formel (2) = $2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(b)} - 19,1) = 6,3$ betrug.

[0083] Außerdem ergab $\eta_{r(b)} - \eta_{r(a)} = 57 \leq 0,3$, und somit genügten die Polyamide 12(a) und 12(b) der Beziehung der Formel (3).

[0084] Mittels eines gleichlaufenden Doppelschneckenextruders (TEM-75SS, hergestellt von Toshiba Machine Co., Ltd.) wurden 30 Masse-% PA-Pellets 1, hergestellt aus Polyamid 12(a), und 70 Masse-% des obigen Polyamids 12(b) durch Schmelzkneten bei einer Temperatur von 240°C über eine Haltezeit von 3 Minuten gemischt. Das aus dem Extruder abgezogene geschmolzene Gemisch wurde mit einem Kühlapparat abgekühlt und dann mit einer Pelletisiermaschine pelettiert (die erhaltenen Pellets werden im folgenden als PA-Pellets 2 bezeichnet).

Herstellungsbeispiel 3 (Harz A)

[0085] Durch Suspensionspolymerisation wurde ETFE (polymerisierte Einheiten von Ethylen/Tetrafluorethylen/(Perfluorbutyl)ethylen = 58/40,5/1,5 (Molverhältnis) (im folgenden als Harz A bezeichnet) hergestellt.

Herstellungsbeispiel 4 (Harz B)

[0086] Durch Lösungspolymerisation wurde ETFE (polymerisierte Einheiten von Ethylen/Tetrafluorethylen/Vinylacetat/(Perfluorbutyl)ethylen = 58/37/4,5/0,5 (Molverhältnis) (im folgenden als Harz B bezeichnet) hergestellt.

Herstellungsbeispiel 5 (Pellets 3 (Haft-ETFE))

[0087] Es wurden 100 Masse-% Harz A, hergestellt im Herstellungsbeispiel 3, 1,5 Masseteile Maleinsäureanhydrid und 0,2 Masseteile tert-Butylhydroperoxid in einen gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (TEM-48SS, hergestellt von Toshiba Machine Co., Ltd.) gegeben und über eine Haltezeit von 5 Minuten geknetet, während die Temperatur der Schmelzzone des Zylinders bei 300°C gehalten wurde. Ein abgezogener Strang wurde mit Wasser abgekühlt und mit einer Pelletisiermaschine zerschnitten, wodurch Pellets erhalten wurden. Die Pellets wurden in einem Elektroofen bei 120°C 10 Stunden getrocknet, um den Wasseranteil zu entfernen. Die getrockneten Pellets werden als Pellets 3 bezeichnet.

Herstellungsbeispiel 6 (Pellets 4 (Haft-ETFE))

[0088] Es wurden Trockenpellets in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten, außer daß 100 Masseteile Harz A, hergestellt im Herstellungsbeispiel 3, 1,5 Masseteile Maleinsäureanhydrid, 0,2 Masseteile tert-Butylhydroperoxid und 11 Teile Kohleschwarz (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) verwendet wurden. Die Pellets werden als Pellets 4 bezeichnet.

Herstellungsbeispiel 7 (Pellets 5 (Haft-ETFE))

[0089] Das Kneten wurde in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 durchgeführt, außer daß 100 Masseteile Harz A, hergestellt im Herstellungsbeispiel 3, und 0,2 Masseteile tert-Butylhydroperoxid verwendet wurden, die Temperatur der Schmelzzone des Zylinders auf 350°C und die Haltezeit auf 3 Minuten abgeändert wurden. Aus dem abgezogenen Strang wurden Trockenpellets in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten. Die Pellets werden als Pellets 5 bezeichnet.

Herstellungsbeispiel 8 (Pellets 6 (Haft-ETFE))

[0090] Das Kneten wurde in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 durchgeführt, außer daß 100 Masseteile Harz B, hergestellt im Herstellungsbeispiel 4, und 0,8 Masseteile Di-tert-butylperoxid verwendet wurden, die Temperatur der Schmelzzone des Zylinders auf 280°C und die Haltezeit auf 3 Minuten abgeändert wurden. Aus dem abgezogenen Strang wurden Trockenpellets in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten, außer daß die Trocknungszeit auf zwei Stunden abgeändert wurde. Die Pellets werden als Pellets 6 bezeichnet.

Herstellungsbeispiel 9 (Pellets 7 (Haft-ETFE))

[0091] Das Kneten wurde in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 durchgeführt, außer daß 100 Mas-

seteile Harz B, hergestellt im Herstellungsbeispiel 4, 0,8 Masseteile Di-tert-butylperoxid und 12 Masseteile Kohleschwarz (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) verwendet wurden, die Temperatur der Schmelzzone des Zylinders auf 270°C und die Haltezeit auf 5 Minuten abgeändert wurden. Aus dem abgezogenen Strang wurden Trockenpellets in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten, außer daß die Trocknungstemperatur auf 110°C und die Trocknungszeit auf 3 Stunden abgeändert wurden. Die Pellets werden als Pellets 7 bezeichnet.

Herstellungsbeispiel 10 (Pellets 8)

[0092] Es wurden Trockenpellets in gleicher Weise wie im Herstellungsbeispiel 5 erhalten, außer daß 100 Masseteile ETFE (Aflon LM740A, hergestellt von Asahi Glass Company, Limited) und 15 Masseteile Kohleschwarz (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) verwendet wurden. Die Pellets werden als Pellets 8 bezeichnet.

[0093] In den folgenden erfindungsgemäßen Beispielen (Beispiele 1 bis 12) und Vergleichsbeispielen (Beispiele 13 und 14) wurden die Schläuche hauptsächlich unter Verwendung von Pellets 1 bis 8, erhalten wie oben beschrieben, mehrschichtcoextrudiert.

Beispiel 1

[0094] Unter Verwendung eines 50-mm Φ -Extruders (Länge (L)/Durchmesser (D) = 25, FS50-25, hergestellt von Ikegai K. K.) wurden PA-Pellets 1 einem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt und bei 270°C geschmolzen. Außerdem wurden unter Verwendung eines 30-mm Φ -Extruders (L/D = 24, VS-30, hergestellt von Tanabe Plastic K. K.) Pellets 4 einem Zylinder zur Bildung einer inneren Schicht zugeführt und bei 320°C geschmolzen. Die Doppelschichtcoextrusion wurde bei einer Coextrusionsdüsentemperatur von 250°C und bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 10 m/min durchgeführt, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gassperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

[0095] Unter Verwendung eines 50-mm Φ -Extruders (L/D = 25, FS50-25, hergestellt von Ikegai K. K.) wurde Polyamid 12 (3030JLX2, hergestellt von Ube Industries, Ltd.) einem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt; unter Verwendung eines 40-mm Φ -Extruders (L/D = 24, VS-40, hergestellt von Tanabe Plastic K. K.) wurden PA-Pellets 2 einem Zylinder zur Bildung einer Zwischenschicht zugeführt; und außerdem wurden unter Verwendung eines 30-mm Φ -Extruders (L/D = 24, VS-30, hergestellt von Tanabe Plastic K. K.) Pellets 5 einem Zylinder zur Bildung einer inneren Schicht zugeführt. Die Dreischichtcoextrusion wurde bei einer Coextrusionsdüsentemperatur von 250°C bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von 10 m/min durchgeführt, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gassperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0096] PA-Pellets 1 wurden einem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt und Pellets 6 wurden einem Zylinder zur Bildung einer inneren Schicht zugeführt, und die Doppelschichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Coextrusionsdüsentemperatur 260°C betrug, und die Aufwickelgeschwindigkeit 15 m/min betrug, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gassperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4

[0097] Die Doppelschichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die PA-Pellets 2 einem Zylinder zur Bildung der äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt wurden, und die Pellets 7 einem Zylinder zur Bildung der inneren Schicht zugeführt wurden, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gassperrvermögen des Rohrs wur-

den gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

[0098] Die Dreischichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß die PA-Pellets 1 dem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt wurden, die Pellets 3 dem Zylinder zur Bildung einer Zwischenschicht zugeführt wurden, und 200 Masseteile Ruß (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) pro 100 Masseteile ETFE (Aflon LM740A, hergestellt von Asahi Glass Company, Limited) dem Zylinder zur Bildung der inneren Schicht zugeführt wurden, um einen laminierten Schlauch zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 6 und 7

[0099] Die Dreischichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, außer daß die Aufwickelgeschwindigkeit auf eine hohe Geschwindigkeit geändert wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt, um einen laminierten Schlauch zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8

[0100] Die Dreischichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, außer daß die Pellets 6 dem Zylinder zur Bildung einer Zwischenschicht zugeführt wurden und die Aufwickelgeschwindigkeit auf 50 m/min geändert wurde, um einen laminierten Schlauch zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiele 9 bis 12

[0101] Die Mehrschichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt, außer daß die Materialien, wie in Tabelle 2 identifiziert, eingesetzt wurden, und die Zahl an Schichten verändert wurde, wie in Tabelle 2 offenbart, um einen mehrschichtigen laminierten Schlauch zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

[0102] Die Doppelschichtcoextrusion wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Polyamid 12 (3030JLX2, hergestellt von Ube Industries, Ltd.) dem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt wurde, und ETFE (Aflon LM730A, hergestellt von Asahi Glass Company, Limited) dem Zylinder zur Bildung einer inneren Schicht zugeführt wurde, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

[0103] Unter Verwendung desselben Extruders wie in Beispiel 2 wurde Polyamid 12 (3030JLX2, hergestellt von Ube Industries, Ltd.) dem Zylinder zur Bildung einer äußeren Schicht eines Schlauchs zugeführt, wurden Pellets 3 dem Zylinder zur Bildung einer Zwischenschicht zugeführt, und wurden 100 Masseteile ETFE (Aflon LM730A, hergestellt von Asahi Glass Company, Limited) und 20 Masseteile Ruß (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) dem Zylinder zur Bildung der inneren Schicht zugeführt und bei 300°C schmelzgeknetet. Die Dreischichtcoextrusion wurde bei einer Coextrusionsdüsentemperatur von 250°C bei einer Aufwickelgeschwindigkeit von bis zu 50 m/min durchgeführt, um einen laminierten Schlauch mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm zu erhalten. Die Haftfestigkeit, der spezifische Durchgangswiderstand der inneren Schicht und das Gasperrvermögen des Rohrs wurden gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

			Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7
Schichtstruktur	äußere Schicht	5		PA12					
		4	PA-Pellets 1	PA-Pellets 2	Pa-Pellets 1	PA-Pellets 2	PA-Pellets 1	PA-Pellets 1	PA-Pellets 1
		3	Pellets 4	Pellets 5	Pellets 6	Pellets 7	Pellets 3	Pellets 3	Pellets 3
		2					LM (CB)	LM (CB)	LM (CB)
	innere Schicht	1							
Anzahl an Schichten			2 Schichten	3 Schichten	2 Schichten	2 Schichten	3 Schichten	3 Schichten	3 Schichten
Aufwickelgeschwindigkeit	m/min	10	10	15	15	10	30	50	
Haftfestigkeit	N/cm	53	58	51	46	66	61	55	
Spezifischer Durchgangswiderstand	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^2	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	10^3	10^2	10^2	10^3	
Gassperrvermögen	$\text{g/m}^2 \cdot \text{Tag}$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	

Anmerkung: Dieselben Abkürzungen treffen auf Tabelle 2 zu.

LM: Aflon LM 720A, hergestellt von Asahi Glass Company, Limited.

PA11: Polyamid, BESN P20TL, hergestellt von Atochem Co.

PA12: Polyamid, 3030JLX2, hergestellt von Ube Industries, Ltd.

CB: Kohleschwarz, hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

LM (CB): Zusammensetzung, hergestellt durch Mischen von LM und CB in einem Masseverhältnis von LM/CB = 100/20.

Tabelle 2

			Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14
Schichtstruktur	äußere Schicht	5			PA11	PA12	PA11		
		4	PA-Pellets 1	PA-Pellets 1	PA-Pellets 2	PA-Pellets 2	PA-Pellets 1	PA12	PA12
		3	Pellets 6	Pellets 3	Pellets 3	Pellets 6	Pellets 3	LM	Pellets 3
		2	LM (CB)	LM	Pellets 8	Pellets 8	LM		LM (CB)
	innere Schicht	1					Pellets 8		
Anzahl an Schichten			3 Schichten	4 Schichten	4 Schichten	4 Schichten	5 Schichten	2 Schichten	3 Schichten
Aufwickelgeschwindigkeit	m/min	50	10	10	10	10	10	10	50
Haftfestigkeit	N/cm	55	67	67	67	68	7	18	
Spezifischer Durchgangswiderstand	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^3	10^2	10^2	10^2	10^2	$> 10^{16}$	10^3	
Gassperrvermögen	$\text{g/m}^2 \cdot \text{Tag}$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	$< 0,001$	

[0104] Wenn den Tabellen 1 und 2 gezeigt, wird in der vorliegenden Erfindung, selbst wenn die Aufwickelgeschwindigkeit (m/min) von 10 auf 30 oder sogar auf 50 (Beispiele 5 bis 7) erhöht wird, die Haftfestigkeit (N/cm) bei einem Niveau von 66, 61 oder 55 aufrechterhalten, und es geht hervor, daß die Haftfestigkeit nicht wesentlich von der Aufwickelgeschwindigkeit abhängt. In dieser Hinsicht geht hervor, daß sich in dem Vergleichsbeispiel (Beispiel 14) die Haftfestigkeit (N/cm) auf 18 verringern wird, wenn die Aufwickelgeschwindigkeit (m/min) auf 50 eingestellt ist.

Patentansprüche

1. Kraftstoffschlauch mit einer Laminatstruktur, umfassend eine innere Schicht (A), hergestellt aus einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer, und eine äußere Schicht (B), hergestellt aus einem Polyamidharz, wobei die innere Schicht (A) aus einem Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer ist, das an ein Polyamidharz haftend ist, und die äußere Schicht (B) aus einem Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, oder einem Gemisch von Polyamid 12(a), welches der Formel (1) genügt, und Polyamid 12(b), welches der Formel (2) genügt, ist, wobei die Polyamide 12(a) und 12(b) der Formel (3) genügen und Polyamidharze sind, die eine Haftfestigkeit von mindestens 20 N/cm an die innere Schicht (A) zeigen, wobei das Polyamid 12(a) unter Verwendung von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam als die Hauptkomponente(n) und Einbringen eines polyfunktionalen Monomers, ausgewählt aus einem Diamin, einem Triamin, einer Dicarbonsäure oder einer Tricarbonsäure, dazu in einer Menge von 0,2 bis 10 Masse-%, bezogen auf 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam, gefolgt von Polymerisation, erhalten worden ist, und wobei das Polyamid 12(b) durch Polymerisieren von 12-Aminododecansäure und/oder Dodecanlactam erhalten worden ist:



$$[\text{COOH}] + [\text{NH}_2] < 2 \times 10^2 / (17,8\eta_{r(b)} - 19,1) \quad (2)$$

$$\eta_{r(b)} - \eta_{r(a)} \geq 0,3 \quad (3)$$

worin [COOH] die Äquivalenzkonzentration an Polyamid-terminalen Carbonsäuregruppen ist, [NH₂] die Äquivalentkonzentration von Polyamidterminalen Aminogruppen ist, und $\eta_{r(a)}$ und $\eta_{r(b)}$ die relativen Viskositäten der Polyamide 12(a) bzw. 12(b) sind.

2. Kraftstoffschlauch gemäß Anspruch 1, wobei das haftende Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer ein haftendes Polymer mit mindestens einer funktionalen Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Carboxylgruppe, einem Carboxylanhydridrest, einer Epoxygruppe, einer Hydroxylgruppe, einer Isocyanatgruppe, einer Estergruppe, einer Amidgruppe, einer Aldehydgruppe, einer Aminogruppe, einer hydrolysierbaren Silylgruppe, einer Cyangruppe, einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, einer Sulfogruppe und einer Ethergruppe, eingeführt ist.

3. Kraftstoffschlauch gemäß Anspruch 1, wobei das haftende Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer ein Ethylen/Tetrafluorethylen/Vinylacetat/(Perfluoralkyl)ethylen-Copolymer ist, wobei das molare Verhältnis an polymerisierten Einheiten, bezogen auf Ethylen, zu polymerisierten Einheiten, bezogen auf Tetrafluorethylen, von 30/70 zu 70/30 ist, und, bezogen auf die Gesamtanzahl an polymerisierten Einheiten, bezogen auf Ethylen und Tetrafluorethylen, die polymerisierten Einheiten, bezogen auf Vinylacetat, von 0,1 bis 15 Mol-% betragen und die polymerisierten Einheiten, bezogen auf (Perfluoralkyl)ethylen, von 0,01 bis 5 Mol-% betragen.

4. Kraftstoffschlauch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der spezifische Durchgangswiderstand des haftenden Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymers der inneren Schicht von 1 bis 10⁹ Ω·cm ist.

5. Kraftstoffschlauch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei weiter eine äußerste Schicht, hergestellt aus einem Polyamidharz, angeordnet ist.

6. Kraftstoffschlauch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei weiter eine innerste Schicht, hergestellt aus einem Fluorharz, angeordnet ist.

7. Kraftstoffschlauch gemäß Anspruch 6, wobei der spezifische Durchgangswiderstand des Fluorharzes der innersten Schicht von 1 bis 10⁹ Ω·cm beträgt.

8. Kraftstoffschlauch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die innere Schicht und die äußere Schicht durch Coextrusionsformen gebildet sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen