

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5005876号  
(P5005876)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int. Cl. F I  
**B 3 2 B 27/30 (2006.01)** B 3 2 B 27/30 D  
**B 3 2 B 1/08 (2006.01)** B 3 2 B 1/08 Z

請求項の数 2 (全 18 頁)

|               |                               |           |                       |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2003-532287 (P2003-532287)  | (73) 特許権者 | 505005049             |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年7月24日(2002.7.24)         |           | スリーエム イノベイティブ プロパティ   |
| (65) 公表番号     | 特表2005-503947 (P2005-503947A) |           | ズ カンパニー               |
| (43) 公表日      | 平成17年2月10日(2005.2.10)         |           | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2002/023562             |           | -3427, セント ポール, ポスト オ |
| (87) 国際公開番号   | W02003/028995                 |           | フィス ボックス 33427, スリーエ  |
| (87) 国際公開日    | 平成15年4月10日(2003.4.10)         |           | ム センター                |
| 審査請求日         | 平成17年4月26日(2005.4.26)         | (74) 代理人  | 100092783             |
| 審査番号          | 不服2010-6642 (P2010-6642/J1)   |           | 弁理士 小林 浩              |
| 審査請求日         | 平成22年3月30日(2010.3.30)         | (74) 代理人  | 100095360             |
| (31) 優先権主張番号  | 09/970, 522                   |           | 弁理士 片山 英二             |
| (32) 優先日      | 平成13年10月3日(2001.10.3)         | (74) 代理人  | 100093676             |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | 弁理士 小林 純子             |
|               |                               | (74) 代理人  | 100114409             |
|               |                               |           | 弁理士 古橋 伸茂             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロエラストマー層およびバリアー層を含む多層製品、および当該製品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロエラストマーを含む第1のポリマー層と、  
 前記第1のポリマー層の表面に結合したバリアー層と、  
 前記バリアー層に結合した第2のポリマー層と  
 を含む多層製品であって、該バリアー層は酢酸ビニルから誘導されるポリマーを含み、かつ、該第2のポリマーがフッ素化されていないポリマー及び接着促進剤を含む、多層物品  
 。

【請求項2】

フルオロエラストマーを含む第1のポリマー層を提供する工程と、  
 前記第1のポリマー層の表面に酢酸ビニルから誘導されるポリマーを含むバリアー層を提供する工程と、  
 前記バリアー層の表面に、フッ素化されていないポリマー及び接着促進剤を含む第2のポリマー層を提供する工程と、  
 前記第1のポリマー層、前記バリアー層、および前記第2のポリマー層を加熱する工程と、  
 を含む、請求項1に記載の多層物品を調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロエラストマー層とバリアー層とを有する多層製品、および該多層製品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素含有ポリマー（「フルオロポリマー」としても知られる）は、商業的に有用な種類の材料である。フルオロポリマーとしては、例えば架橋フルオロエラストマーおよび半晶質またはガラス状フルオロプラスチックが挙げられる。フルオロプラスチックは概して熱安定性が高く、特に高温で有用である。それらは非常に低い温度で、極度の靱性と可撓性を示すこともできる。これらのフルオロプラスチックの多くは、多種多様な溶剤にほとんど完全に不溶性であり、概して耐薬品性である。いくつかは極端に低い誘電損失と高い絶縁耐力を有し、独特の非粘着性および低摩擦特性を有することができる。例えば（非特許文献1）を参照されたい。

10

【0003】

フルオロエラストマー、特にフッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンなどのその他のエチレン性不飽和ハロゲン化モノマーとの共重合体は、シール、ガasket、およびライニングなどの高温用途で特別の効用を有する。例えば（非特許文献2）、（非特許文献3）、および（非特許文献4）を参照されたい。

【0004】

自動車産業では、蒸発性燃料基準に関する懸念の高まりが、改善されたバリアー特性を有する燃料系統構成要素に対する必要性をもたらした。これは、燃料充填ライン、燃料供給ライン、燃料タンク、およびその他の自動車燃料系統要素などの自動車要素を通過する燃料蒸気の透過を低下させる一助となる。このような自動車要素中で耐薬品性の透過バリアーを提供するために、フルオロポリマー層を含有する多層管材料およびその他の製品が使用されている。

20

【0005】

また特定の燃料は、酸素化剤またはその他の添加剤などの追加的構成要素を含んでもよい。このような多成分燃料は、製品の個々の構成要素材料と決して最適でない様式で反応する可能性があり、それは不完全な透過保護につながる。

【0006】

【特許文献1】米国特許番号第4,338,237号明細書

30

【特許文献2】米国特許番号第5,285,002号明細書

【特許文献3】米国特許番号第4,287,322号明細書

【特許文献4】米国特許番号第5,658,671号明細書

【特許文献5】米国特許番号第4,745,165号明細書

【特許文献6】米国特許番号第4,214,060号明細書

【特許文献7】米国特許番号第5,552,199号明細書

【特許文献8】米国特許出願番号第09/644,731号明細書

【非特許文献1】F.W.ビルマイヤー（Billmeyer）著、「ポリマー科学テキストブック（Textbook of Polymer Science）」第3版、398～403頁、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）、ニューヨーク（1984年）

40

【非特許文献2】R.A.ブリュロ（Brullo）著、「自動車用途向けフルオロエラストマーゴム（Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications）」、オートモーティブ・エラストマ・アンド・デザイン（Automotive Elastomer & Design）、1985年6月

【非特許文献3】「自動車の将来を封印するフルオロエラストマー（Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future）」、マテリアル・エンジニアリング（Materials Engineering）、1988年10月

50

【非特許文献4】W. M. グルータート (Grootaert) 著、「フルオロカーボンエラストマー (Fluorocarbon Elastomers)」、カーク・オスマー化学技術百科事典 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第8巻、990~1005頁 (第4版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、1993年)

【非特許文献5】テルブート (Tervoot) 著、Macromolecules (高分子)、第33巻、6460~6465頁 (2000年)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

一態様では、多層製品は第1のポリマー層、第1のポリマー層の表面に結合したバリアー層、およびバリアー層に結合した第2のポリマー層を含む。第1のポリマー層はフルオロエラストマーを含む。第2のポリマーはフッ素化されていないポリマーを含む。

10

【0008】

別の態様では、多層製品を調製する工程は、第1のポリマー層を提供する工程と、第1のポリマー層の表面にバリアー層を提供する工程と、バリアー層の表面に第2のポリマー層を提供する工程と、第1のポリマー層、バリアー層、および第2のポリマー層を加熱する工程とを含む。

【0009】

フルオロエラストマーは、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、または任意にヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンから誘導される共重合した単位含むことができる。特定の実施態様では、フルオロエラストマーは、完全フッ素化されたアルコキシビニルエーテルモノマー、過フッ素化されたアルキルビニルエーテルモノマー、およびそれらの組み合わせなどのビニルエーテルモノマーから誘導される共重合した単位さらに含むことができる。

20

【0010】

バリアー層は、製品に接触する流体に対して、多層製品のその他の層に含有される材料の透過定数よりも低い透過定数を有する材料を含む層である。バリアー層は、エチレンビニルアルコール共重合体などの酢酸ビニルから誘導されるポリマーを含むことができる。エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH) などのビニルアルコールを含有するポリマーは、ビニルアルコール含有バリアー層を含有しない多層製品と比較して、改善されたガスバリアー特性と優れた透明度を有する多層製品を提供できる。バリアー層とフルオロエラストマー層との間の優れた層間接着を得ることができる。バリアー層を含む多層製品の効果的な透過定数は、バリアー層を含有しない製品と比較して小さくできる。バリアー層に結合したフルオロエラストマーを含む製品は、製品が石油燃料と接触した際に、良好な燃料透過抵抗性などの有用な特性を示すことができる。

30

【0011】

場合によっては、バリアー層の材料と相互作用するかもしれない液体または蒸気からバリアーを隔離することで、フルオロエラストマー層は保護層の役割を果たすかもしれない。これらの場合、フルオロエラストマーの保護と、例えばEVOHなどのバリアー層の低い燃料透過の組み合わせは、材料単独で、あるいは順序が逆の同一材料 (例えばEVOHが燃料に直接接触する) よりも改善された透過挙動を提供する。これはアルコールなどの特定の燃料添加剤は、例えばバリアー材料に直接接触させられると、EVOH含有バリアー層を膨潤させるからである。

40

【0012】

フッ素化されていないポリマーは、エラストマーまたは熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリマー、または熱可塑性エラストマーを含むことができる。例えばフッ素化されていないポリマーは、ニトリルゴム、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマーゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン・アクリレート共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマーとポリプロピレンとからできた熱可塑性エラストマー、ポリアミド、ポ

50

リウレタン、ポリオレフィン、またはそれらの組み合わせを含むことができる。

【0013】

第2のポリマー層は、例えばマレイン化ポリオレフィンのような官能性付与ポリオレフィンなどの接着促進剤を含むことができる。接着促進剤が第2のポリマー層に含まれる場合に、バリアー層と非フルオロエラストマー間の改善された層間接着を得ることができる。

【0014】

接着は、ASTM D 1876 (T - 剥離試験) に従って層間の剥離接着強さを求めることで測定される。第1のポリマー層とバリアー層との間の剥離接着強さは、少なくとも1 N/cm、または5 N/cmであることができる。バリアー層と第2のポリマー層との間の剥離接着強さは、少なくとも10 N/cm、または15 N/cmであることができる。

10

【0015】

多層製品の層のいずれかまたは全てが導電性であることができる。しかし好ましくは、導電性であるのは最内の層であり、ここで「最内の」とは、例えば燃料またはその他の液体と接触するように設計された層を指す。フルオロエラストマー層は導電性であることができる。

【0016】

多層製品は、シート、フィルム、容器、ホース、管などをはじめとする多種多様な形状で提供することができる。多層製品がホースである場合、第1のポリマー層は、ホース内面を形成でき、第2のポリマー層はホース外面を形成できる。製品は、化学抵抗性および/またはバリアー特性が必要な場合に、特に有用である。製品の特定使用の例としては、硬質および軟質再帰反射シート、接着テープなどの接着剤製品、塗装代替えフィルム、ドラッグ低下フィルム、冷媒ホース、送油経路および補給孔ホース、液圧流体ホース、排気処理ホース、燃料タンクなどでの使用が挙げられる。製品はまた、化学的操作および加工用途において、そしてワイヤおよびケーブルコーティングまたはジャケットとしても有用である。

20

【0017】

発明のその他の特色、目的、および利点は、説明および図面、そして請求項から明らかになるであろう。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

多層製品は、一表面でバリアー層に結合したフルオロエラストマー層を含むことができる。バリアー層はフッ素化されていないポリマー層に結合する。多層製品はその他の層も含むことができる。例えばラミネートは、フッ素化されていないポリマー層が結合した面に対向する面で、フルオロエラストマー層に結合したポリマー層を含むことができる。このポリマー層は、フルオロポリマーまたはフッ素化されていないポリマーであることができる。

【0019】

フルオロポリマーは、過フッ素化されたポリマーまたは部分的にフッ素化されたポリマーであることができる。フルオロポリマーはまた、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデン (THV) のターポリマー、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、およびその他の溶融加工可能なフルオロプラスチックなどの溶融加工可能なもの、あるいはポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、変性 PTFE 共重合体、TFE と低レベルのフッ素化されたビニルエーテルの共重合体、およびフルオロエラストマーなどの溶融加工不可能なもののいずれかであることができる。また溶融加工可能なフルオロプラスチックは、例えば (非特許文献5) で述べられるように溶融加工可能な PTFE であることができる。

40

【0020】

50

フルオロエラストマーは、硬化する前に、射出または圧縮成形または普通に熱プラスチックと関連したその他の方法によって加工できる。硬化または架橋の後、フルオロエラストマーは概してそれ以上加工することができない。フルオロエラストマーは、非架橋形態で溶剤から被覆することもできる。フルオロポリマーは、水性分散形態から被覆することもできる。

#### 【0021】

好ましい実施態様では、フルオロエラストマーは、パーフルオロエラストマー、テトラフルオロエチレンを含む共重合体、フッ化ビニリデンを含む共重合体、ヘキサフルオロプロピレンを含む共重合体、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを含む共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを含む共重合体、あるいはそれらの混合物であることができる。

10

#### 【0022】

フルオロポリマーは、押しまたは溶剤被覆できる材料であることができる。このようなフルオロポリマーは、約100～約330、より好ましくは約150～約270の範囲の融解温度を有するフルオロプラスチックであることができる。フルオロプラスチックは、フッ化ビニリデン(VDF)またはテトラフルオロエチレン(TFE)から誘導される共重合した単位を含むことができ、その他のフッ素含有モノマー、非フッ素含有モノマー、またはそれらの組み合わせから誘導される共重合した単位をさらに含むことができる。適切なフッ素含有モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)と、フッ化ビニリデン(VDF)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)と、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)と、3-クロロペンタフルオロプロペンと、過フッ素化されたビニルエーテル(例えば $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ などのパーフルオロアルコキシビニルエーテル、および $CF_3OCF=CF_2$ および $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ などのパーフルオロアルキルビニルエーテル)と、パーフルオロジアリルエーテルおよびパーフルオロ1,3-ブタジエンなどのフッ素含有ジオレフィンとが挙げられる。適切な非フッ素含有モノマーの例としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィンモノマーが挙げられる。

20

#### 【0023】

VDF含有フルオロポリマーは、例えばその内容をそれぞれ本願明細書に引用したサルズバック(Sulzbach)らに付与された(特許文献1)またはグルータート(Grootaert)に付与された(特許文献2)で述べられるようにエマルジョン重合技術を使用して調製できる。有用な市販されるVDF含有フルオロプラスチックとしては、例えば、ダイニオン(Dyneon)(商標)THV 200、THV 400、THV 500G、THV 610Xフルオロポリマー(ミネソタ州セントポールのダイニオンLLC(Dyneon LLC, St. Paul, MN)から入手可能)、KYNAR(商標)740フルオロポリマー(ペンシルベニア州フィラデルフィアのアトケム・ノース・アメリカ(Atchem North America, Philadelphia, PA)から入手可能)、およびHYLAR(商標)700(ニュージャージー州モリスタウンのアウトジモント・ユー・エス・エー社(Ausimont USA, Inc., Morristown, NJ)から入手可能)が挙げられる。

30

40

#### 【0024】

有用なフルオロエラストマーとしては、少なくともHFPおよびVDFから誘導される共重合した単位が挙げられ、VDFの量は少なくとも10重量%である。VDFの量は10～80重量%、より好ましくは15～75重量%の範囲であることができる。HFPの量は10～80重量%、より好ましくは15～75重量%の範囲であることができる。適切なフルオロエラストマーの例としては、VDF-HFP共重合体、VDF-HFP-TFEターポリマー、TFE-プロピレン共重合体などが挙げられる。有用な市販されるフルオロエラストマーとしては、例えば、ダイニオン(Dyneon)(商標)FE-5830Q(FKM)、FLS-2650(FKM)、BRE-7131X(FKM)、AF LAS 150P(FKM)、およびFC-2178(ミネソタ州セントポールのダイニオ

50

ン LLC (Dyneon LLC, St. Paul, MN) から入手可能) が挙げられる。

【0025】

フルオロエラストマーは、硬化性フルオロエラストマーであることができる。硬化剤は硬化性エラストマーと混合して硬化を促進できる。有用な硬化剤の例としては、例えばその内容を本願明細書に引用したウォーム (Worm) に付与された (特許文献 3) で論じられるような、イミダゾリン、ジアミン、ジアミンの内部塩、チオ尿素および、ポリフェノール硬化剤が挙げられる。

【0026】

有用な硬化剤の例としては、有機オニウム塩 (例えば有機アンモニウム、有機ホスホニウム、および有機スルホニウム塩) と組み合わせたポリオールを挙げることができる。例については、例えばその内容を本願明細書に引用したフクシ (Fukushi) に付与された (特許文献 4) で述べられている。ジアミンおよびペルオキシドも有用であることができる。

【0027】

硬化性フルオロエラストマー組成物に含まれることができる、ペルオキシド硬化反応に加わることができるハロゲンを含むフルオロポリマーとしては、周知のフルオロエラストマーが挙げられる。典型的にペルオキシド硬化反応に加わることができるハロゲンは、臭素、ヨウ素または塩素であることができる。フルオロエラストマーに含まれるハロゲンの量は、フルオロエラストマーの総重量に対して 0.001 ~ 5 重量% または 0.01 ~ 2.5 重量% であることができる。ペルオキシド硬化反応に加わることができるハロゲンは、鎖に沿ってまたは末端位置に存在することができる。有用な硬化性モノマーの例としては、 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CF CF_2 I$ 、 $CH_2=CH CF_2 CF_2 Br$ 、 $CF_2=CF Cl$ 、および  $CF_2=CF CF_2 Cl$  が挙げられる。例えばそれぞれその内容を本願明細書に引用した (特許文献 5) および (特許文献 6) を参照されたい。

【0028】

フッ素化されていないポリマーは、典型的に 10 モル% 未満、好ましくは 2 モル% 未満、そしてより好ましくは 1 モル% 未満の炭素に結合したフッ素原子を有する。選択される特定のフッ素化されていないポリマーは、多層製品の用途、または耐薬品性および/または耐炎性などの所望特性に依存する。それは熱可塑性ポリマー、エラストマー、または熱可塑性エラストマーであることができる。フッ素化されていないポリマーは、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレート、およびポリメチルメタクリレート、あるいはそれらの混合物であることができる。例えばフッ素化されていないポリマーは、アクリロニトリルブタジエン (NBR)、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム (HNBR)、ブタジエンゴム、塩素化およびクロロスルホニル - ポリエチレン (CSM)、エチルまたはその他のアクリレートとエチレン (AEM) の共重合体、クロロプレン、エチレンとプロピレン (EPM) ゴムの共重合体、エチレンとプロピレンとジエン (EPDM) ゴムのターポリマー、エチレンオキシドおよびクロロメチルオキシラン (ECO) ゴム、エピクロロヒドリン - エチレンオキシド - アリルグリシジルエーテルターポリマー (GECO)、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリスルフィド、ポリウレタン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニルと NBR との配合物、スチレンブタジエン (SBR) ゴム、エチレン - アクリレート共重合体ゴム、およびエチレン - 酢酸ビニルゴムなどのフッ素化されていないエラストマーであることができる。適切なエチレン - 酢酸ビニル共重合体としては、デラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (E. I. Du Pont de Nemours Co., Wilmington, DE) から入手可能なエルヴァックス (ELVAX) (商標) が挙げられる。

【0029】

フッ素化されていないポリマーとして有用なポリアミドは、概して市販される。例えば周知のナイロンなどのポリアミドは、いくつかの供給元から入手可能である。特に好まし

10

20

30

40

50

いポリアミドは、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 11、およびナイロン - 12である。特定のポリアミド材料の選択は、多層製品の特定用途の物理的要件に基づくべきであることに留意すべきである。例えばナイロン - 6およびナイロン - 6, 6は、ナイロン - 11およびナイロン - 12に勝る耐熱特性を提供する一方、ナイロン - 11およびナイロン - 12は、より良い耐薬品性特性を提供する。さらにナイロン - 6, 12、ナイロン - 6, 9、ナイロン - 4、ナイロン - 4, 2、ナイロン - 4, 6、ナイロン - 7、およびナイロン - 8などのその他のナイロン材料、並びにナイロン - 6, Tおよびナイロン - 6, 1などの環含有ポリアミドを使用することができる。適切なナイロンとしては、ニュージャージー州サマセットのクレアノヴァ社 (Creanova, Inc., Somerset, NJ) から入手可能なナイロン - 12であるヴェスタミド (VESTAMID) (商標) L2140が挙げられる。ペンシルベニア州フィラデルフィアのアトケム・ノース・アメリカ (Atochem North America, Philadelphia, PA) からのペバックス (PEBAX) (商標) ポリアミドなどのポリエーテル含有ポリアミドもまた使用できる。

#### 【0030】

有用なポリウレタンポリマーとしては、脂肪族、脂環式、芳香族、および多環式ポリウレタンが挙げられる。これらのポリウレタンは、典型的に周知の反応機序に従った多官能性イソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。ポリウレタン製造に用いるのに有用なジイソシアネートとしては、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、およびジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。1つ以上の多官能性イソシアネートの組み合わせも使用できる。有用なポリオールとしては、ポリペンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ - 1, 2 - ブチレンオキシドグリコール、およびそれらの組み合わせが挙げられる。ブタンジオールまたはヘキサジオールなどの連鎖延長剤も反応で使用できる。市販の有用なウレタンポリマーとしては、ニューハンプシャー州シーブルックのモルトン・インターナショナル (Morton International, Seabrook, NH) からのモルタン (MORTHANE) (商標) L424.167, PN - 04または3429、およびオハイオ州クリーブランドのB.F.グッドリッチ社 (B.F. Goodrich Co., Cleveland, OH) からのNHおよびX - 4107が挙げられる。

#### 【0031】

有用なポリオレフィンポリマーとしては、エチレン、プロピレンなどのホモポリマー、並びにこれらのモノマーと、例えばアクリルモノマーや、酢酸ビニルおよび高級オレフィンなどのその他のエチレン性不飽和モノマーとの共重合体が挙げられる。このようなポリマーおよび共重合体は、従来のラジカル重合、あるいはこのようなエチレン性不飽和モノマーの触媒作用によって調製できる。ポリマーの結晶化度は変化することができる。例えばポリマーは半晶質高密度ポリエチレンであっても良く、あるいはエチレンとプロピレンとのエラストマー共重合体であることができる。アクリル酸またはマレイン酸無水物などの官能性モノマーの重合または共重合によって、あるいは例えばポリマー重合後のグラフト、酸化、またはイオノマー形成などの変性によって、カルボキシル、酸無水物、またはイミド官能基をポリマーに組み込むことができる。例としては、酸変性エチレンアクリレート共重合体、酸無水物変性エチレン酢酸ビニル共重合体、酸無水物変性ポリエチレンポリマー、および酸無水物変性ポリプロピレンポリマーが挙げられる。このようなポリマーおよび共重合体は、概して市販される。市販されるポリオレフィンとしては、例えばデラウェア州ウィルミントンのダウ・デュポン・エラストマー (Dow-DuPont Elastomers, Wilmington, DE) からのエンゲージ (ENGAGE) (商標) および、ニュージャージー州リンデンのエクソンモービル (ExxonMobil, Linden, NJ) からのイグザクト (EXACT) (商標) が挙げられる。酸無水物変性ポリエチレンポリマーは、例えばデラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (

10

20

30

40

50

E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE) からバイネル (BYNEL) (商標) 同時押し可能接着剤樹脂の商品名の下に、ニューヨーク州パーチエースの三井化学アメリカ (Mitsui Chemicals America, Purchase, NY) から商品名アダマー (Admer) (商標) の下に、そしてコネチカット州ミドルベリのユニロイヤル・ケミカル・カンパニー (Unroyal Chemical Company, Inc. Middlebury, CT) から商品名ポリボンド (Polybond) (商標) の下に市販される。また酸無水物変性エチレンプロピレン共重合体ゴムも例えばニュージャージー州リンデンのエクソンモービル (Exxon Mobil, Linden, NJ) から商品名エクセロール (Exxelor) (商標) の下に市販される。

10

## 【0032】

有用なポリアクリレートおよびポリメタクリレートとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのポリマーが挙げられる。ポリメタクリレートの例は、テキサス州ヒューストンのシェブロン・ケミカル社 (Chevron Chemical Co., Houston, TX) からのイーマック (EMAC) (商標) である。

## 【0033】

有用なポリイミドポリマーとしては、ピロメリット酸無水物と、デュポン社 (E. I. DuPont de Nemours and Company) から商品名カプトン (KAPTON) (商標) の下に入手可能な 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとからできたポリイミドポリマーが挙げられる。変種としては、例えばカプトン (KAPTON) (商標) H、カプトン (KAPTON) (商標) E、およびカプトン (KAPTON) (商標) V が挙げられる。

20

## 【0034】

上述のような有用なフッ素化されていないポリマーのさらに別の例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、およびポリウレアが挙げられる。有用なポリカーボネートポリマーとしては、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルカーボネート、およびビスフェノール A 誘導ポリカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートが挙げられる。このようなポリマーの市販例としては、デラウェア州ウィルミントンのデュポン社 (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE) からのシーラー (SELAR) (商標) ポリエステル、マサチューセッツ州ピッツフィールドのゼネラル・エレクトリック (General Electric, Pittsfield, MA) からのレクサン (LEXAN) (商標) ポリカーボネート、イリノイ州シカゴのアモコ (Amoco, Chicago, IL) からのカーデル (KADEL) (商標) ポリケトン、およびミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co., Midland, MI) からのスペクトリム (SPECTRIM) (商標) ポリウレアが挙げられる。

30

## 【0035】

有用な熱可塑性エラストマーとしては、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー (EPDM) とポリプロピレンとからできた熱可塑性エラストマーが挙げられる。市販される熱可塑性エラストマーとしては、ミズーリ州セントルイスのアドヴァンスド・エラストマー・システムズ (Advanced Elastomer Systems of St. Louis, MO) からのサントプレン (SANTOPRENE) (商標)、テキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル社 (Shell Chemical Company, Houston, TX) からクレイトン (KRAYTON) (商標)、マサチューセッツ州レミンスター (Novacore Chemicals, Leominster, MA) からのサーリンク (SARLINK) またはミシガン州アレンデールのヴィケム・コーポレーション (Vichem Corporation, Allendale, MI) からのヴィケム (VICHEM) が挙げられる。

40

## 【0036】

50

フッ素化されていないポリマーもエラストマーであることができる。有用なエラストマーの例としては、アクリロニトリルブタジエン（NBR）、ブタジエンゴム、塩素化およびクロロ - スルホン化ポリエチレン、クロロプレン、エチレンとプロピレン（EPM）ゴムの共重合体、エチレンとプロピレンとジエン（EPDM）ゴムのターポリマー、エチレンオキシドおよびクロロメチルオキシラン（ECO）ゴム、エピクロロヒドリン - エチレンオキシド - アリルグリシジルエーテルターポリマー（GECO）、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリスルフィド、ポリウレタン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニルとNBRの配合物、スチレンブタジエン（SBR）ゴム、エチレン - アクリレート共重合体ゴム、およびエチレン - 酢酸ビニルゴムが挙げられる。市販されるエラストマーとしては、ケンタッキー州ルイスヴィルのゼオン・ケミカル（Zeon Chemical, Louisville, KY）からのニポール（NIPOL）（商標）1052 NBR、ケンタッキー州ルイスヴィルのゼオン・ケミカル（Zeon Chemical, Louisville, KY）からのヒドリン（HYDRIN）（商標）C2000エピクロロヒドリン - エチレンオキシドゴム、デラウェア州ウィルミントンのデュポン社（E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE）からのハイパロン（HYPALON）（商標）48クロロスルホン化ポリエチレンゴム、コネチカット州ノーウォークのR. T. ヴァンダービルト社（R. T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT）からのノルデル（NORDEL）（商標）EPDM、デラウェア州ウィルミントンのデュポン社（E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE）からのヴァマック（VAMAC）（商標）エチレン - アクリレートエラストマー、ペンシルベニア州ピッツバーグのバイエル社（Bayer Corp., Pittsburgh, PA）からのクリナック（KRYNAC）（商標）NBR、ペンシルベニア州ピッツバーグのバイエル社（Bayer Corp., Pittsburgh, PA）からのパーブナン（PERBUNAN）（商標）NBR/PVC配合物、ペンシルベニア州ピッツバーグのバイエル社（Bayer Corp., Pittsburgh, PA）からのサーバン（THERBAN）（商標）水素化NBR、ケンタッキー州ルイスヴィルのゼオン・ケミカル（Zeon Chemical, Louisville, KY）からのゼットボル（ZETPOL）（商標）水素化NBR、およびルイジアナ州アディスのDSMエラストマーズ・アメリカズ（DSM Elastomers Americas, Addis, LA）からのケルタン（KELTAN）（商標）EPDMが挙げられる。

#### 【0037】

多層製品中の個々のポリマー層のいずれかまたは全ては、1つ以上の添加剤をさらに含むことができる。有用な添加剤の例としては、顔料、可塑剤、粘着付与剤、充填材、導電性材料（例えばその内容を本願明細書に引用した（特許文献7）で述べられるもの）、絶縁材料、安定剤、抗酸化剤、潤滑剤、加工助剤、耐衝撃性改良剤、粘度調整剤またはそれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0038】

バリアー層は、有機溶剤に対して比較的低い透過定数を有するポリマーを含む。バリアー層は、エチレンビニルアルコール共重合体などの酢酸ビニルから誘導されるポリマーを含むことができる。エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）は、ナトリウムメトキシドまたはナトリウムヒドロキシドなどの塩基性触媒のメタノール性溶液中でエステル交換または鹸化できる、エチレン酢酸ビニルなどの前駆体ポリマーから製造できる。エチレンビニルアルコールポリマーへの所望程度の転換が達成されたら、触媒は酢酸などのわずかに過剰な酸の添加によって中和でき、EVOHは反応溶液と水または弱いアルコール - 水溶液との混合または接触によって沈殿できる。得られた材料は、乾燥前の最終洗浄工程で、特定の弱酸性水溶液でpH4~5に酸性化した水によって洗浄することでスラリーから濾過し、アルコールおよび塩副産物（例えば酢酸ナトリウム）から精製できる。ポリマーは、15~50モル%、例えば20~40モル%、または25~35モル%のエチレン含量を有するエチレンビニルアルコール共重合体であることができる。例えばバリアー

10

20

30

40

50

層は、イリノイ州リジーのエヴァル・カンパニー・オブ・アメリカ (Eval Company of America, Lisle, IL) から入手可能なエヴァル (EVAL) (登録商標) F101A (エチレンとビニルアルコールの共重合体、エチレン含量32モル%) などのエチレン・ビニルアルコール共重合体を含むことができる。

#### 【0039】

フッ素化されていないポリマーは、バリアー層とフッ素化されていないポリマーの間の剥離接着強さを改善する、接着促進剤を含むことができる。接着促進剤は、酸無水物、イミド、または酸官能性付与ポリオレフィンであることができる。接着促進剤は、グラフトポリマーまたは共重合体であることができる。例えば接着促進剤は、ペンシルベニア州エクストンのサルトマー (Sartomer, Exton, PA) から入手可能なマレイン化1,2-ポリブタジエンであるリコボンド (RICOBOND) (登録商標) 1731などのマレイン化ポリオレフィンであることができる。

10

#### 【0040】

多層製品は、管、ホース、シート、成形品などをはじめとするいくつかの形状および形態で提供できる。図1は、例えば自動車燃料系統中で送油または蒸気経路として使用するのに適切なホースである管またはホース形態の製品を示す。図1について述べると、より薄い内層16に結合する、中間層14に結合する比較的厚い外層12を含む三層製品10が示される。外層12は、上述のようにフッ素化されていないポリマー層であることができ、構造一体性を有する製品10を提供するようにデザインされている。外層12はホース外面20を形成する。フッ素化されていないポリマーは、ホースまたは管が硬質コネクタに付着する場合に製品のシーリング特性を改善できるエラストマー (例えばニトリルゴム、エピクロロヒドリンゴムなど) を含むことができる。内層16は、フルオロエラストマーであることができる。内層16はホース内面22を形成する。内層16はホースに耐溶性または耐薬品性または熱安定性を与えることができ、製品のシーリング特性も改善できる。その耐溶性および透過抵抗性、そしてその表面に順応する能力のために、フルオロエラストマーはシーリング特性を改善でき、末端での漏出を防止する。フルオロエラストマーは、中間層14のためのバリアーまたは保護層の役割も果たすことができ、中間層14のバリアー特性に影響を与えることができるアルコールおよび水および/または湿気などの極性溶剤から、それを保護する。中間層14はバリアー層であることもでき、ホースが例えば揮発性有機溶剤または自動車燃料を輸送する場合に、ホースの壁を通じた蒸気またはガスの浸透を低下させることができる。内層16および中間層14の組み合わせは、システム内のホースおよび結合からの透過の総量を最小化する。層のいくつかまたは全ては、それらを導電性にする添加剤を含むことができる。構造の完全性をさらに向上させるために、例えば別個の層として、または既存の層の一部として、繊維、メッシュ、ブレード、および/またはワイヤスクリーンなどの補強補助を製品10に組み込むことができる。

20

30

#### 【0041】

多層製品は、一般的に多層製品を製造する技術分野で既知の方法に従って製造できる。例えばフルオロエラストマーを含む層、バリアー層、およびフッ素化されていないポリマーを含む層を薄いフィルムまたはシートの形態で調製し、次に熱、圧力、またはそれらの組み合わせを適用して共にラミネートし、結合した多層製品を形成できる。代案としては、各層を同時押し出して多層製品を形成できる。例えばクロスヘッドダイを使用して、押し出しコーティングによって1つ以上の個々の層を形成することも可能である。フッ素化されていないポリマーがエラストマーである場合の多層製品を調製するその他の有用な方法は、その内容全体を本願明細書に引用した2000年8月23日に出願された(特許文献8)で述べられており、そこでは層状製品が形成され、材料が例えばオートクレーブ中で加圧下において加熱するまで、層の過熱は遅延させられる。

40

#### 【0042】

層を一緒にする(例えば押し出したりラミネート)方法における熱および圧力は、層間に適切な接着を提供するのに十分であることができる。しかし例えば追加的な熱、圧力、

50

またはその両者によって、得られた製品をさらに処理して、層間の結合強度を高めることが望ましいかも知れない。押し出しによって多層製品が調製される場合に熱を提供する一方法は、押し出し工程の終わりに多層製品の冷却を遅延させることである。代案としては、単に構成要素を加工するために必要とされるよりも高い温度で、層をラミネートまたは押し出すことで、多層製品に追加的な熱エネルギーを加えられる。別の代案としては、完成多層製品を長期間高温に保持できる。例えば製品温度を上昇させるために、完成品をオープンまたは加熱液体浴などの別の装置に入れることができる。これらの方法の組み合わせも使用できる。

#### 【0043】

層間の結合強度を増大する別のやり方は、多層状製品の形成に先立って、1つ以上の層表面を処理することである。このような表面処理としては、溶剤を使用する溶液処理を挙げることができる。溶剤が例えば1,8-ジアザ[5.4.0]ピシクロウンデク-7-エン(DBU)などの塩基を含有する場合、フルオロポリマーの処理はある程度の脱フッ化水素化をもたらすことができる。このような脱フッ化水素化は、引き続いて被着される材料への接着を促進する上で有利と考えられる。これは引き続いて被着される材料が、不飽和部位と反応する薬剤を含有する場合に、特に当てはまる。

#### 【0044】

表面処理のその他の例としては、コロナ放電処理またはプラズマ処理などの帯電雰囲気処理が挙げられる。電子ビーム処理も有用であることができる。

#### 【0045】

層間接着は、脂肪族ジ-またはポリアミンなどの薬剤を使用して増強できる。アミンは、使用した場合に多層製品の層間の接着剤結合強度改善が帰結するあらゆる分子量であることができる。特に有用なポリアミンは、ゲル透過クロマトグラフィーでの測定で約1,000を超える分子量を有するポリアリルアミンである。有用な市販されるポリアミンの例は、日東紡績(Nitto Boseki Co., Ltd.)から入手可能な約3,000の分子量を有するポリアリルアミンである。アミンは、製品を形成するのに先だって、融解混合などの従来の手段を使用して多層製品の1つ以上の層に組み込むことができる。代案としてはスプレーコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ディップコーティングなどの従来コーティング方法を使用して、層の1つ以上の表面にアミンを塗布できる。

#### 【0046】

発明を以下の実施例によってさらに詳しく説明する。

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下の実施例では、種々の多層製品の調製について述べる。実施例では、表示した供給元から以下の成分が得られる。ペンシルベニア州ピッツバーグのバイエル社(Bayer Corp., Pittsburgh, PA)から市販されるクリナック(KRYNAC) NV870(NBR/PVC=70/30)およびクリナック(KRYNAC) 34E50(34%ACN含量NBR)、ペンシルベニア州モナカのジंक・コープ・オブ・アメリカ(Zinc Corp. of America, Monaca, PA)から市販される酸化亜鉛USP-1、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)から市販されるステアリン酸およびリン酸ジオクチル(DOP)、ニュージャージー州パセーイクのハーキュリーズ(Hercules, Passaic, NJ)から市販されるディックアップ(DICUP) 40C(ジクミルベルオキシド)、ペンシルベニア州エクストンのスタートマー(Sartomer, Exton, PA)から市販されるリコボンド(RICOBOND) 1731(マレイン化1,2-ポリブタジエン、CAS No. 25655-35-0)、ルイジアナ州ガイスマーのクロンプトン(Crompton, Geismar, LA)から市販されるロイアレン(ROYALENE) 552(EPDM)、オハイオ州シンシナティのサン・カンパニー(Sun Company Inc., Cincinnati)

10

20

30

40

50

ti, OH) から市販されるシュプリミックス・サンパール (SUPRMIX SUNP  
AR 2280 (パラフィン油)、ミネソタ州セントポールのダイニオン LLC (Dyne  
on LLC, St. Paul, MN) から市販されるダイニオン (DYNEON) FE  
- 5830Q (FKM)、ダイニオン (DYNEON) FLS - 2650 (FKM)、B  
RE - 7131X (FKM)、AFLAS 150P (FKM)、および DYNEON  
FC - 2178、ニューヨーク州オレンジバーグのダイキン・アメリカ社 (Daikin  
America Inc., Orangeburg, NY) から市販されるダイ - エル  
(Dai - el) (登録商標) G - 902 (FKM)、ジョージア州アルファレッタのカ  
ボット・コープ (Cabot Corp., Alpharetta, GA) から市販され  
る N - 762 カーボンブラック、N - 774 カーボンブラック、およびヴルカン (Vul  
can) XC - 72 (導電性カーボンブラック)、カナダ国アルバータ州メディシン・ハ  
ットのキャンカーブ・リミテッド (Cancarb Limited, Medicine  
Hat, Alberta, Canada) から市販される N - 990 (カーボンブラッ  
ク)、イリノイ州シカゴの C . P . ホール (C . P . Hall, Chicago, IL)  
から市販される水酸化カルシウム HP、マサチューセッツ州ダンヴァーズのモートン・イ  
ターナショナル (Morton International, Danvers, MA)  
から市販される酸化マグネシウム (商品名「エラストマグ (ELASTOMAG) (商標  
) 170」)、マサチューセッツ州ダンヴァーズの C . P . ホール (C . P . Hall,  
Danvers, MA) から市販される酸化カルシウム HP、ウィスコンシン州ミルウォ  
ーキーのアルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical, Milwauk  
ee, WI) から市販されるセバシン酸ジブチル (DBS)、ニューヨーク州ニューヨ  
ークの三菱インターナショナル (Mitsubishi International c  
orp., New York, NY) から市販されるトリアリルイソシアヌレート (TAI  
C (登録商標))、コネチカット州ノーウォークの R . T . ヴァンダービルト社 (R . T .  
Vanderbilt Co., Norwalk, CT) から市販されるヴァロックス  
(VAROX) DBPH50 (45% の 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルペル  
オキシ) ヘキサノおよび 5% のジ - t - ブチルペルオキシド)、ニュージャージー州パセ  
ーイクのハーキュリーズ (Hercules, Passaic, NJ) から市販される V  
UL - CUPKE ( , ' - ビス - (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン  
)、およびイリノイ州リジーのエヴァル・カンパニー・オブ・アメリカ (Eval Co  
mpany of America, Lisle, IL, ) から市販されるエヴァル (E  
VAL) (登録商標) F101A (エチレンとビニルアルコールの共重合体、エチレン含  
量 32 モル%、CAS No. 25067 - 34 - 9)。

10

20

30

## 【0048】

## 実施例 1 ~ 9 および比較例 C - 1 および C - 2

5 つのフッ素化されていないポリマー組成物を以下のようにして調製した。組成物を表  
1 に組成物 1 ~ 4、C 1 および C 2 として示す。二本ロール機を使用して、ポリマーをそ  
の他の成分と表 1 に示す割合で配合して、組成物 1 ~ 4、C 1 および C 2 を調製した。ロ  
ールミルのギャップを調節して、組成物 1 ~ 4、C 1 および C 2 および 4 A を厚さ約 1 .  
5 mm の 6 cm x 12 cm のシートに整形した。

40

## 【0049】

【表 1】

表1

| 成分  | 組成物 |     |     |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|   | 1   | 2   | 3   | 4   | 4A  | C1  | C2  |
| クリナック (KRYNAC)<br>NV870                   | 100 | 100 | 100 |     |     | 100 |     |
| ロイアレン (ROYALENE)<br>552                   |     |     |     | 100 |     |     | 100 |
| クリナック (KRYNAC)<br>34E50                   |     |     |     |     | 100 |     |     |
| N-762                                     | 60  | 60  | 60  |     | 60  | 60  |     |
| N-774                                     |     |     |     | 80  |     |     | 80  |
| 酸化亜鉛USP-1                                 | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| ステアリン酸                                    | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| リン酸ジオクチル                                  | 20  | 20  | 20  |     |     | 20  |     |
| スーパーミックス・サンパー<br>(SUPRMIX SUNPAR)<br>2280 |     |     |     | 20  |     |     | 20  |
| ディックアップ (Dicup) 40C                       | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| リコボンド(RICOBOND)1731                       | 5   | 10  | 20  | 10  | 10  |     |     |

あらゆる量はゴム100部当たりの重量部である (p h r)。

## 【 0 0 5 0 】

実施例 1 では、3 枚の E V O H フィルム ( E V A L ( 登 録 商 標 ) F 1 0 1 A ) の 厚 さ 0 . 1 m m の 2 . 5 4 c m × 1 0 c m の ス ト リ ッ プ を 組 成 物 1 の シ ー ト に 被 着 し た 。 次 に ラ ミ ネ ー ト し た シ ー ト を 1 6 0 お よ び 3 . 5 p s i ( 2 4 k P a ) で 加 圧 プ レ ス 下 で 3 0 分 間 加 熱 し て 多 層 製 品 を 形 成 し た 。 厚 さ 1 . 2 5 m m を 有 す る 1 5 . 2 c m × 1 5 . 2 c m の シ ム ス ト ッ ク を 使 用 し て 、 加 熱 プ レ ス 下 で ラ ミ ネ ー ト の 厚 さ を 維 持 し た 。 プ レ ス か ら サ ン プ ル を 取 り 出 し て 室 温 に 冷 却 し た 。 冷 却 後 、 サ ン プ ル を 3 個 の 2 5 . 4 m m 幅 の ス ト リ ッ プ に 切 断 し た 。

## 【 0 0 5 1 】

A S T M D 1 8 7 6 ( T - 剥 離 試 験 ) に 従 っ て 、 3 個 の ス ト リ ッ プ で 剥 離 ま た は 接 着 強 度 を 測 定 し た 。 T - 剥 離 試 験 に よ る 層 間 の 接 着 試 験 を 容 易 に す る た め 、 加 圧 の 前 に サ ン プ ル の 一 端 に 沿 っ て E V O H フィルムと組成物の間に、厚さ0.05mmのポリエステル ( P E T ) シ ー ト を 約 2 . 5 4 c m 挿 入 し た 。 P E T シ ー ト は ど ち ら の 材 料 に も 接 着 せ ず 、 試 験 機 器 の ジ ョ ー ( j a w ) 内 に 挿 入 す る た め の ラ ミ ネ ー ト の タ ブ を 作 る た め だ け に 使 用 さ れ た 。 試 験 機 器 と し て は ク ロ ス ヘ ッ ド 速 度 1 0 0 m m / 分 に 設 定 し た イ ン ス ト ロ ン ・ コ ー プ ( I n s t r o n C o r p ) か ら 入 手 可 能 な イ ン ス ト ロ ン ( I N S T R O N ) ( 登 録 商 標 ) 1 1 2 5 型 試 験 器 を 使 用 し た 。 層 が 分 離 す る に 連 れ て 、 サ ン プ ル の 中 央 8 0 % の 剥 離 接 着 強 さ を 測 定 し た 。 ク ロ ス ヘ ッ ド の 初 め の 1 0 % お よ び 最 後 の 1 0 % の 距 離 か ら の 値 は 除 外 し た 。 報 告 し た 値 は 、 3 個 の 試 験 サ ン プ ル の 平 均 で あ る 。 サ ン プ ル 間 の 結 合 が 材 料 の 箇 所 で 破 損 し た 場 合 、 平 均 の 代 わ り に ピ ー ク 値 を 使 用 し た 。

## 【 0 0 5 2 】

実施例 2 では、組成物 1 の代わりに組成物 2 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にサンプルを調製して試験した。実施例 3 では、組成物 1 の代わりに組成物 3 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にサンプルを調製して試験した。比較例 C 1 では、組成物 1 の代わりに組成物 C 1 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にサンプルを調製して試験した。実施例 4 では、組成物 1 の代わりに組成物 4 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にサンプルを調製して試験した。比較例 C 2 では、組成物 4 の代わりに組成物 C 2 を使用したこと以外は、実施例 4 と同様にサンプルを調製して試験した。

## 【 0 0 5 3 】

接着試験の結果を、表 3 に要約する。フッ素化されていないポリマーに、マレイン化 1, 2 - ポリブタジエンなどの接着促進剤を添加すると、大幅に改善されたエラストマーへの接着を得ることができる。

## 【 0 0 5 4 】

## 【表 2】

表 3

| 試験例 | ポリマー                 | EVOHへの結合     |       |
|-----|----------------------|--------------|-------|
|     |                      | 剥離接着強さ(N/cm) | 破損モード |
| 1   | クリナック (KRYNAC) NV870 | 1.7          | 境界面   |
| 2   | クリナック (KRYNAC) NV870 | 6.7          | 境界面   |
| 3   | クリナック (KRYNAC) NV870 | 33.8         | EVOH  |
| 4   | ロイアレン (ROYALENE) 552 | 14.7         | EVOH  |
| C1  | クリナック (KRYNAC) NV870 | 0.1          | 境界面   |
| C2  | ロイアレン (ROYALENE) 552 | 0.2          | 境界面   |

10

## 【 0 0 5 5 】

実施例 5 ~ 9 では、組成物 1 の代わりにそれぞれ組成物 5 ~ 9 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にサンプルを調製して試験した。比較例 C 3 では、組成物 C 3 を使用してサンプルを調製して試験した。組成物 5 ~ 9 および組成物 C 3 の組成を表 4 に要約する。接着試験結果を表 5 に要約する。

20

## 【 0 0 5 6 】

## 【表 3】

表 4

| 成分                          | 組成物 |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                             | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | C3  |
| ダイニオン (DYNEON) FE-5830Q     | 100 |     |     |     |     |     |
| ダイニオン (DYNEON) FLS-2650     |     | 100 |     |     |     |     |
| ダイエル (Dai-el) (登録商標) G-902  |     |     | 100 |     |     |     |
| BRE-7131X                   |     |     |     | 100 |     |     |
| アフラス (AFLAS) 150P           |     |     |     |     | 100 |     |
| ダイニオン (DYNEON) FC-2178      |     |     |     |     |     | 100 |
| N-990                       | 12  | 30  | 30  | 30  | 25  |     |
| ヴァルカン (Vulcan) XC-72        | 10  |     |     |     |     |     |
| 水酸化カルシウムHP                  | 5   | 3   | 3   | 6   |     |     |
| エラストマグ (ELASTOMAG) (商標) 170 | 3   |     |     | 3   |     |     |
| 酸化カルシウムHP                   | 6   |     |     |     |     |     |
| セバシン酸ジブチル                   | 5   |     |     |     |     |     |
| トリアリルイソシアヌレート               |     | 2.5 | 2.5 |     | 5   |     |
| ヴァロックス (VAROX) DBPH50       |     | 2.5 | 2.5 |     |     |     |
| VUL-CUP KE                  |     |     |     |     | 4   |     |

あらゆる量はゴム 100 部当たりの重量部である (p h r)。

30

## 【 0 0 5 7 】

【表 4】

表 5

| 試験例 | ポリマー                    | EVOHへの結合         |       |
|-----|-------------------------|------------------|-------|
|     |                         | 剥離接着強さ<br>(N/cm) | 破損モード |
| 5   | ダイニオン (DYNEON) FE-5830Q | 8.4              | 境界面   |
| 6   | ダイニオン (DYNEON) FLS-2650 | 28.7             | EVOH  |
| 7   | ダイエル (Daiei) G-902      | 29.4             | EVOH  |
| 8   | BRE-7131X               | 8.8              | 境界面   |
| 9   | アflas (AFLAS) 150P      | 38.7             | EVOH  |
| C3  | ダイニオン (DYNEON) FC-2178  | 1.0              | 境界面   |

10

## 【 0 0 5 8 】

## 実施例 1 0

実施例 1 0 では、厚さ 0 . 1 mm の 1 5 cm × 1 5 cm の E V O H ( E V A L ( 登 録 商 標 ) F 1 0 1 A ) フィルムを組成物 4 A の厚さ 1 . 2 mm のフッ素化されていないポリマーゴムシートと、組成物 6 の厚さ 1 . 2 mm のフルオロエラストマーシートとの間に挟んだ。次にラミネートしたシートを 1 6 0 および 3 . 5 p s i ( 2 4 k P a ) で加圧プレス内で 30 分間加熱した。厚さ 2 . 0 mm を有する 1 5 . 2 cm × 1 5 . 2 cm のシム

20

## 【 0 0 5 9 】

A S T M D 1 8 7 6 ( T - 剥 離 試 験 ) に 従 っ て 、 3 個 の ス ト リ ッ プ で 隔 離 ま た は 接 着 強 度 を 測 定 し た 。 T - 剥 離 試 験 に よ る 層 間 の 接 着 試 験 を 容 易 に す る た め 、 加 圧 の 前 に ラ ミ ネ ー ト サ ン プ ル の 一 端 に 沿 っ て E V O H フィルムと各組成物の間に、厚さ 0 . 0 5 mm のポリエステル ( P E T ) シートを約 2 . 5 4 cm 挿入した。P E T シートはどちらの材料にも接着せず、試験機器のジョー内に挿入するためのラミネートのタブを作るためだけに使用された。試験機器としてはクロスヘッド速度 1 0 0 mm / 分に設定したインストロン・コープ ( I n s t r o n C o r p ) から入手可能なインストロン ( I N S T R O N ) ( 登 録 商 標 ) 1 1 2 5 型 試 験 器 を 使 用 し た 。 層 が 分 離 す る に 連 れ て 、 サ ン プ ル の 中 央 8 0 % の 剥 離 接 着 強 さ を 測 定 し た 。 ク ロ ス ヘ ッ ド の 初 め の 1 0 % お よ び 最 後 の 1 0 % の 距 離 からの値は除外した。報告した値は、3 個の試験サンプルの平均である。サンプル間の結合が材料の箇所 で破損した場合、平均の代わりにピーク値を使用した。E V O H に 結 合 し た 各 層 の 結 合 強 度 を 試 験 し た 結 果 を 表 6 に 示 す 。

30

## 【 0 0 6 0 】

【表 5】

表 6

| 試験例 | 層               | EVOHへの結合     |            |
|-----|-----------------|--------------|------------|
|     |                 | 剥離接着強さ(N/cm) | 破損モード      |
| 10  | ニトリルゴム/EVOH     | 6.9          | 境界面        |
| 10  | フルオロエラストマー/EVOH | 25.4         | フルオロエラストマー |

40

## 【 0 0 6 1 】

## 実施例 1 1 および比較例 C 4

実施例 1 1 では、E V O H ( E V A L ( 登 録 商 標 ) F 1 0 1 A ) の 厚 さ 0 . 0 1 5 mm の 1 5 cm × 1 5 cm の フィルムを組成物 5 の厚さ 1 . 2 mm のフルオロエラストマーシートに被着した。次にラミネートしたシートを 1 6 0 および 3 . 5 p s i ( 2 4 k P a ) で加圧プレス下で 3 0 分間加熱した。厚さ 1 . 0 mm を有する 1 5 . 2 cm × 1 5 . 2

50

cmのシムストックを使用して、加熱プレス下でラミネートの厚さを維持した。プレスからサンプルを取り出して室温に冷却した。

【0062】

比較例C4では、EVOHフィルムを含めなかったこと以外は、実施例11と同様にサンプルを調製して試験した。このサンプルは、フルオロエラストマーシートだけだった。

【0063】

実施例11および比較例C4のためのシートをそれぞれ直径7.72cmを有するディスクに切断し、透過試験のために使用した。以下の変更および詳細で、ASTM D 814-86（再認可1991年）で述べられた手順を使用して透過定数を得た。ASTM D 814のガラスジャーは、ASTM E 96-95で述べられるようにシング-アルパート（Thwing-Albert）ヴァポメーター（Vapometer）透過性カップに置き換えた。試験標本のフルオロエラストマー面は試験液体に向けた。使用したガスケットは、ネオプレンゴムの代わりにダイニオン（DYNELON）FE-5840 Qエラストマー（ショーアA硬度約60）からできており、試験標本の上下双方に位置した。ガスケット上で円形ディスクメッシュスクリーンを使用して、試験中に試験標本が変形するのを防止した。試験液体は100mLのCE10燃料（10%エタノール、45%イソ-オクタン、45%トルエン）であった。試験温度は40であった。精度0.1mgのメトラー（Mettler）AT 400を使用して、30日間の重量損失を測定して透過定数（ $g \cdot mm / m^2 \cdot 日$ ）を計算した。2個のサンプルの偏位バー付き平均累積重量損失（mg）-対-時間（日）を図2にプロットした。重量損失（g）-対-時間（日）の最小二乗適合で得られたラインの傾きを試験標本の面積で割って、その厚さを掛けた。透過結果を表7に要約する。

【0064】

ASTM D 257に従って、エレクトロテック・システム（Electro-technic System Inc.）から入手可能な872A型抵抗性メーターを使用して、試験サンプルに切断する前にこのシートサンプル（フルオロエラストマー側）の表面抵抗性も測定し、 $5 \times 10^5$  /スクエアと判定された。

【0065】

【表6】

表7

| 試験例 | 材料              | 透過定数( $g \cdot mm / m^2 \cdot 日$ ) |
|-----|-----------------|------------------------------------|
| 11  | EVOH/フルオロエラストマー | 1.6                                |
| C4  | フルオロエラストマー      | 33.0                               |

【0066】

いくつかの実施態様について述べた。しかしながら説明の精神と範囲を逸脱することなく種々の変更ができるものと理解される。したがってその他の実施態様は、請求項の範囲内である。

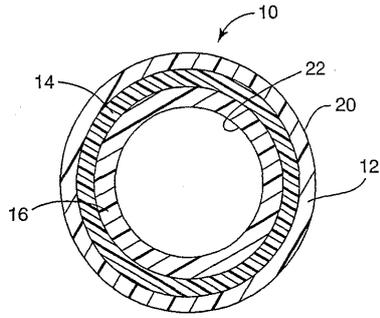
【図面の簡単な説明】

【0067】

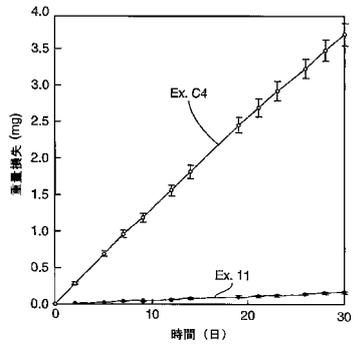
【図1】多層製品の横断面図である。

【図2】バリアー層を含む多層製品、およびバリアー層を含まない多層製品を通過する燃料透過速度を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 フクシ, タツオ

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

合議体

審判長 鳥居 稔

審判官 亀田 貴志

審判官 熊倉 強

(56)参考文献 特表平9 - 5 0 5 0 0 6 ( J P , A )

特開平5 - 2 4 7 4 7 8 ( J P , A )

特開2 0 0 1 - 2 0 5 7 4 5 ( J P , A )

特開平1 0 - 2 6 4 3 1 4 ( J P , A )

特開平8 - 1 5 7 6 4 6 ( J P , A )

特開昭6 1 - 8 3 0 3 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B32B 1/00-43/00

F16L 9/00-11/18