

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月14日(14.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/090713 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 25/08 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/039986

(22) 国際出願日: 2020年10月23日(23.10.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-200567 2019年11月5日(05.11.2019) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 大澤 梢(OSAWA, Kozue); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 桑嶋 祐己(KUWAJIMA, Yuuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 辻 雅之(TSUJI, Masayuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

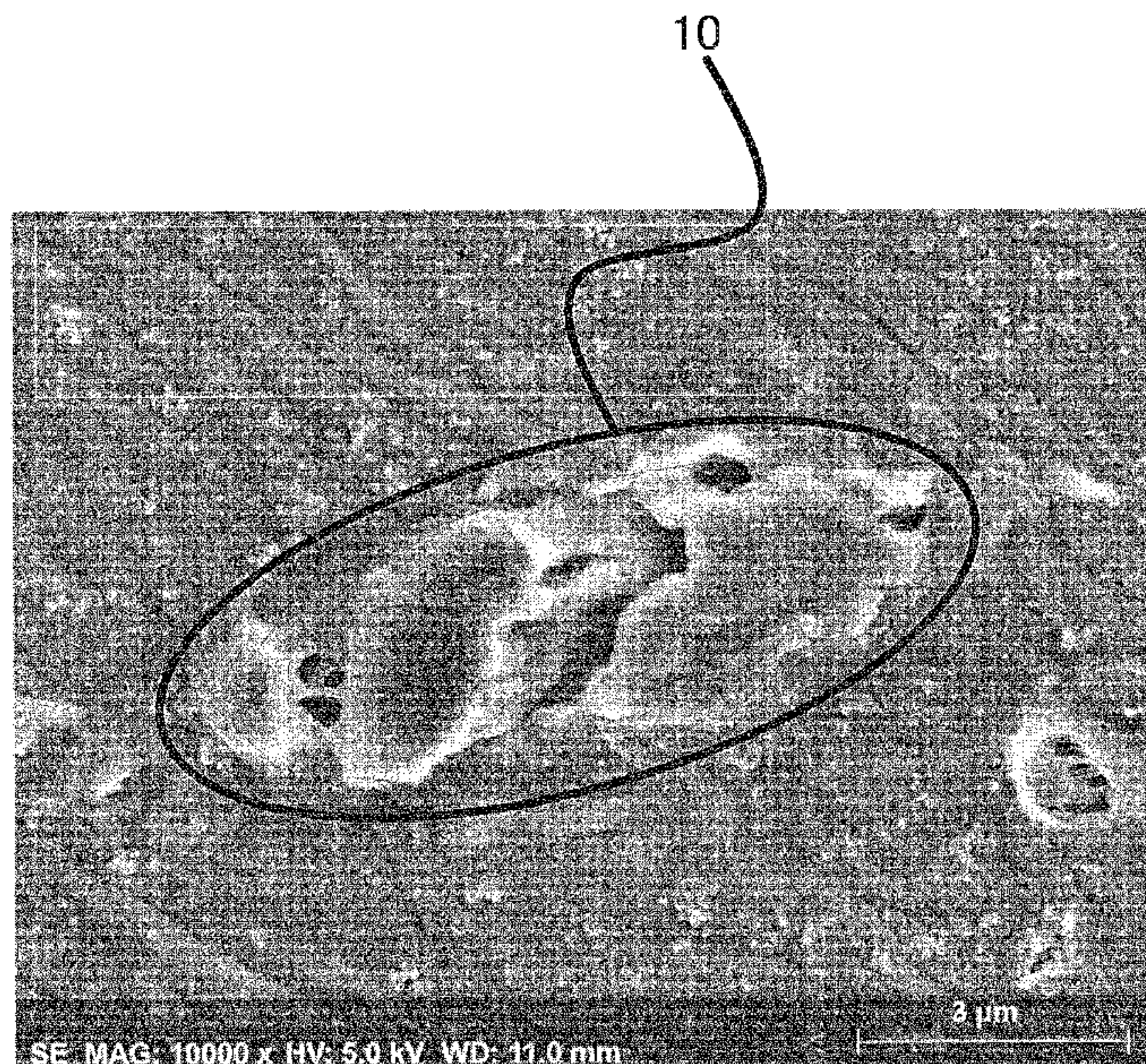
(74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: LAYERED BODY AND EXTRUSION-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 積層体および押出成形品

図1A



(57) Abstract: Provided is a layered body comprising a fluororubber layer and a polymer layer, the layered body being such that the fluororubber layer is formed from a fluororubber composition that contains a basic polyfunctional compound and polytetrafluoroethylene, and the polytetrafluoroethylene is scattered within the fluororubber layer in the form of individual particles.

[続葉有]

WO 2021/090713 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: フッ素ゴム層とポリマー層とを備える積層体であって、前記フッ素ゴム層が、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有するフッ素ゴム組成物から形成されており、前記ポリテトラフルオロエチレンが、前記フッ素ゴム層中で単一粒子の状態で分散している積層体を提供する。

明 細 書

発明の名称： 積層体および押出成形品

技術分野

[0001] 本開示は、ポリマー層とフッ素ゴム層とを備える積層体、および、フッ素ゴムを含有する押出成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、昨今の環境意識の高まりから、燃料揮発を防止するための法整備が進み、特に自動車業界では米国を中心に燃料揮発抑制の傾向が著しく、燃料低透過性に優れた材料へのニーズが大きくなりつつある。

[0003] 特に、燃料輸送ゴムホースにおいて、燃料低透過性を良好にするためにフッ素樹脂をバリア層とした積層ホース（バリア層以外はゴム）が使用されているが、昨今の環境負荷低減の強い要求により、一層の燃料低透過性が必要とされる。

[0004] 特許文献1には、フッ素ゴム層（A）と、フッ素ゴム層（A）上に積層されたフッ素樹脂層（B）と、を備える積層体であって、フッ素ゴム層（A）は、フッ素ゴム組成物から形成される層であり、上記フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、並びに、フッ素樹脂（a1）およびリン化合物（a2）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（a）を含み、化合物（a）の含有量が上記フッ素ゴム100質量部に対して0.01～120質量部であり、フッ素樹脂層（B）は、燃料透過係数が $2.0 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であるフッ素樹脂（b1）から構成されることを特徴とする積層体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2018／123448号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示では、フッ素ゴム層とポリマー層とが十分な接着強度で接着しており、なおかつ、フッ素ゴムを架橋させる際のフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる積層体を提供することを目的とする。

また、本開示では、架橋させる際の収縮を抑制することができる押出成形品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示によれば、フッ素ゴム層とポリマー層とを備える積層体であって、前記フッ素ゴム層が、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有するフッ素ゴム組成物から形成されており、前記ポリテトラフルオロエチレンが、前記フッ素ゴム層中で単一粒子の状態で分散している積層体が提供される。

[0008] また、本開示によれば、フッ素ゴム層とポリマー層とを備える積層体であって、前記フッ素ゴム層が、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有するフッ素ゴム組成物から形成されており、前記ポリテトラフルオロエチレンの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である積層体が提供される。

[0009] 本開示の積層体において、前記ポリテトラフルオロエチレンの 380°C における熔融粘度が、 $1 \times 10^1 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

本開示の積層体において、前記フッ素ゴム組成物が、さらに、パーオキサイド架橋剤を含有することが好ましい。

本開示の積層体において、前記ポリマー層が、フッ素樹脂を含有することが好ましい。

本開示の積層体において、前記フッ素樹脂の燃料透過係数が $2.0 \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが好ましい。

本開示の積層体において、前記フッ素ゴム層と前記ポリマー層とが直接接着していることが好ましい。

本開示の積層体は、チューブまたはホースであることが好ましい。

[0010] また、本開示によれば、フッ素ゴム、および、ポリテトラフルオロエチレ

ンを含有する押出成形品であって、前記ポリテトラフルオロエチレンが前記押出成形品中で単一粒子の状態で分散している押出成形品が提供される。

[0011] また、本開示によれば、フッ素ゴム、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有する押出成形品であって、前記ポリテトラフルオロエチレンの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である押出成形品が提供される。

[0012] 本開示の押出成形品において、前記ポリテトラフルオロエチレンの 380°C における熔融粘度が、 $1 \times 10^1 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

本開示の押出成形品において、前記フッ素ゴム、前記ポリテトラフルオロエチレンおよび塩基性の多官能化合物を含有するフッ素ゴム組成物から形成されることが好ましい。

本開示の押出成形品において、前記フッ素ゴム組成物が、さらに、パーオキサイド架橋剤を含有することが好ましい。

本開示の押出成形品は、チューブまたはホースであることが好ましい。

[0013] また、本開示によれば、上記の押出成形品から形成されるフッ素ゴム層と、ポリマー層とを備える押出積層体が提供される。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、フッ素ゴム層とポリマー層とが十分な接着強度で接着しており、なおかつ、フッ素ゴムを架橋させる際のフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる積層体を提供することができる。

また、本開示によれば、架橋させる際の収縮を抑制することができる押出成形品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]図1 Aは、実施例2で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真である。

[図1B]図1 Bは、実施例2で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真に元素マッピング画像を重ねた画像である。

[図2A]図2 Aは、比較例1で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡

写真である。

[図2B]図2Bは、比較例1で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真に元素マッピング画像を重ねた画像である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0017] 本開示の積層体は、フッ素ゴム層とポリマー層とを備える。以下、各構成要素について説明する。

[0018] (A) フッ素ゴム層

フッ素ゴム層は、フッ素ゴム組成物から形成される層である。フッ素ゴム層は、通常、フッ素ゴム組成物を成形して未架橋フッ素ゴム層を得た後、架橋処理して得られるものである。

[0019] フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有する。

[0020] [フッ素ゴム]

フッ素ゴムは、通常、主鎖を構成する炭素原子に結合しているフッ素原子を有し、且つゴム弾性を有する非晶質の重合体からなる。上記フッ素ゴムは、1種の重合体からなるものであってもよいし、2種以上の重合体からなるものであってもよい。フッ素ゴムは、通常、明確な融点を有さないものである。

[0021] フッ素ゴムは、ビニリデンフルオライド (V d F) /ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 共重合体、V d F /H F P /テトラフルオロエチレン (T F E) 共重合体、T F E /プロピレン共重合体、T F E /プロピレン /V d F 共重合体、エチレン /H F P 共重合体、エチレン /H F P /V d F 共重合体、エチレン /H F P /T F E 共重合体、V d F /T F E /パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) 共重合体、V d F /クロロトリフルオロエチレン (C T F E) 共重合体、および、 $V d F / C H X^1 = C X^2 R f^1$ (式中、 X^1 および X^2 は、一方がHであり、他方がFであり、 $R f^1$ は、炭素

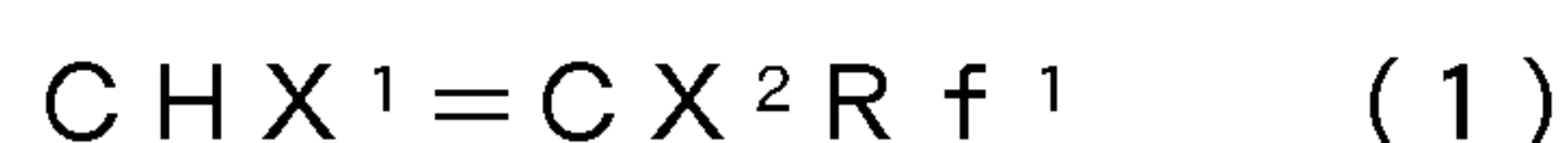
数 1 ～ 1 2 の直鎖または分岐したフルオロアルキル基) 共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。フッ素ゴムは、非パーフルオロフッ素ゴムであることが好ましく、ビニリデンフルオライドに由来する重合単位 (V d F 単位) を含む共重合体であることがより好ましい。

[0022] V d F 単位を含む共重合体としては、V d F 単位および含フッ素エチレン性単量体由来の共重合単位 (但し、V d F 単位は除く。以下、「含フッ素エチレン性単量体単位 (a)」ともいう。) を含む共重合体であることが好ましい。V d F 単位を含む共重合体は、V d F 単位および含フッ素エチレン性単量体単位 (a) のみからなる共重合体であってもよいし、更に、V d F および含フッ素エチレン性単量体 (但し、V d F は除く。以下、「含フッ素エチレン性単量体 (a)」ともいう。) と共重合可能な単量体由来の共重合単位を含む共重合体であってもよい。

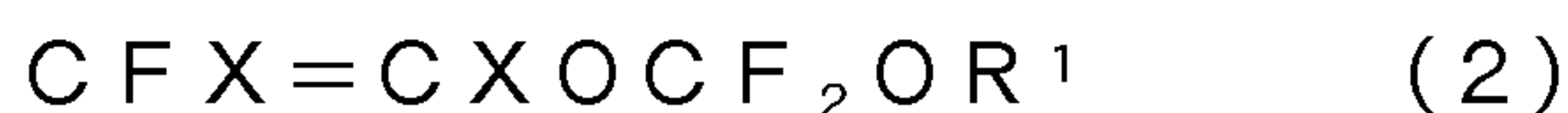
[0023] V d F 単位を含む共重合体としては、V d F 単位および含フッ素エチレン性単量体単位 (a) の合計 1 0 0 モル%に対して、3 0 ～ 9 0 モル%の V d F 単位および 7 0 ～ 1 0 モル%の含フッ素エチレン性単量体単位 (a) を含むことが好ましく、3 0 ～ 8 5 モル%の V d F 単位および 7 0 ～ 1 5 モル%の含フッ素エチレン性単量体単位 (a) を含むことがより好ましく、3 0 ～ 8 0 モル%の V d F 単位および 7 0 ～ 2 0 モル%の含フッ素エチレン性単量体単位 (a) を含むことが更に好ましい。

V d F および含フッ素エチレン性単量体単位 (a) と共重合可能な単量体由来の共重合単位 (但し、V d F 単位は除く。) は、V d F 単位と含フッ素エチレン性単量体 (a) 由来の共重合単位の合計量に対して、0 ～ 1 0 モル%であることが好ましい。

[0024] 含フッ素エチレン性単量体 (a) としては、たとえば T F E、C T F E、トリフルオロエチレン、H F P、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、P A V E、フッ化ビニル、一般式 (1) :

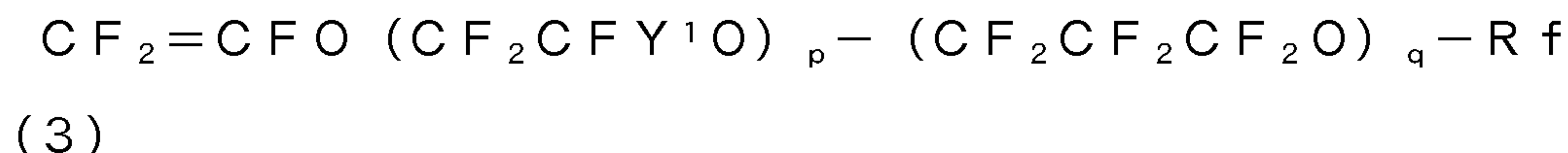


(式中、 X^1 および X^2 は、一方がHであり、他方がFであり、 R^{f1} は、炭素数1～12の直鎖または分岐したフルオロアルキル基)で表される化合物、
一般式(2)：



(式中、Xは、同一または異なり、H、Fまたは CF_3 を表し、 R^1 は、直鎖または分岐した、H、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種の原子を1～2個含んでいてもよい炭素数が1～6のフルオロアルキル基、若しくは、H、Cl、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1種の原子を1～2個含んでいてもよい炭素数が5または6の環状フルオロアルキル基を表す。)で表されるフルオロビニルエーテルなどの含フッ素単量体が挙げられる。これらのなかでも、 $CH_2=CF CF_3$ 、式(2)で表されるフルオロビニルエーテル、TFE、HFPおよびPAVEからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、TFE、HFPおよびPAVEからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0025] PAVEとしては、一般式(3)：



(式中、 Y^1 はFまたは CF_3 を表し、 R^f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。 p は0～5の整数を表し、 q は0～5の整数を表す。)で表される化合物であることが好ましい。

PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)またはパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)であることがより好ましく、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)であることが更に好ましい。これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

[0026] VdFおよび含フッ素エチレン性単量体(a)と共重合可能な単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0027] このようなV d F単位を含む共重合体として、具体的には、V d F／H F P共重合体、V d F／H F P／T F E共重合体、V d F／C T F E共重合体、V d F／C T F E／T F E共重合体、V d F／P A V E共重合体、V d F／T F E／P A V E共重合体、V d F／H F P／P A V E共重合体、V d F／H F P／T F E／P A V E共重合体、V d F／C H₂=C F C F₃共重合体、および、V d F／T F E／C H₂=C F C F₃共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましい。これらのV d F単位を含む共重合体のなかでも、耐熱性の点から、V d F／H F P共重合体、および、V d F／H F P／T F E共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が特に好ましい。これらのV d F単位を含む共重合体は、上述したV d F単位と含フッ素エチレン性単量体単位（a）との組成割合を満足することが好ましい。

[0028] V d F／H F P共重合体としては、V d F／H F Pのモル比が4 5～8 5／5 5～1 5であるものが好ましく、より好ましくは5 0～8 0／5 0～2 0であり、更に好ましくは6 0～8 0／4 0～2 0である。

[0029] V d F／H F P／T F E共重合体としては、V d F／H F P／T F Eのモル比が3 0～8 5／5～5 0／5～4 0であることが好ましく、V d F／H F P／T F Eのモル比が3 5～8 0／8～4 5／8～3 5であることがより好ましく、V d F／H F P／T F Eのモル比が4 0～8 0／1 0～4 0／1 0～3 0であることが更に好ましく、V d F／H F P／T F Eのモル比が4 0～8 0／1 0～3 5／1 0～3 0であるものが最も好ましい。

[0030] V d F／P A V E共重合体としては、V d F／P A V Eのモル比が6 5～9 0／1 0～3 5であるものが好ましい。

[0031] V d F／T F E／P A V E共重合体としては、V d F／T F E／P A V Eのモル比が4 0～8 0／3～4 0／1 5～3 5であるものが好ましい。

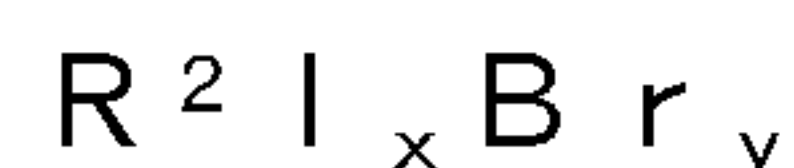
[0032] V d F／H F P／P A V E共重合体としては、V d F／H F P／P A V Eのモル比が6 5～9 0／3～2 5／3～2 5であるものが好ましい。

[0033] V d F／H F P／T F E／P A V E共重合体としては、V d F／H F P／

T F E / P A V E のモル比が 40 ～ 90 / 0 ～ 25 / 0 ～ 40 / 3 ～ 35 であるものが好ましく、より好ましくは 40 ～ 80 / 3 ～ 25 / 3 ～ 40 / 3 ～ 25 である。

[0034] 上記フッ素ゴムは、架橋部位を与えるモノマー由来の共重合単位を含む共重合体からなることも好ましい。架橋部位を与えるモノマーとしては、たとえば特公平 5-63482 号公報、特開平 7-316234 号公報に記載されているようなパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）やパーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのヨウ素含有モノマー、特表平 4-505341 号公報に記載されている臭素含有モノマー、特表平 4-505345 号公報、特表平 5-500070 号公報に記載されているようなシアノ基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、アルコキシカルボニル基含有モノマーなどが挙げられる。

[0035] フッ素ゴムは、主鎖末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ素ゴムであることも好ましい。主鎖末端にヨウ素原子または臭素原子を有するフッ素ゴムは、実質的に無酸素下で、水媒体中でハロゲン化合物の存在下に、ラジカル開始剤を添加してモノマーの乳化重合を行うことにより製造できる。使用するハロゲン化合物の代表例としては、たとえば、一般式：



（式中、 x および y はそれぞれ 0 ～ 2 の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ を満たすものであり、 R^2 は、炭素数 1 ～ 16 の飽和若しくは不飽和のフルオロ炭化水素基、炭素数 1 ～ 16 の飽和若しくは不飽和のクロロフルオロ炭化水素基、炭素数 1 ～ 3 の炭化水素基、または、ヨウ素原子若しくは臭素原子で置換されていてもよい炭素数 3 ～ 10 の環状炭化水素基であり、これらは酸素原子を含んでいてもよい）で表される化合物が挙げられる。

[0036] ハロゲン化合物としては、たとえば、1，3-ジヨードパーフルオロプロパン、1，3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1，4-ジヨードパーフルオロブタン、1，5-ジヨード-2，4-ジクロロパーフルオロペンタン、1，6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1，8-ジヨードパ

ーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 CF_2Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFCIBr_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$ 、 CFBrCICFCIBr 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ベンゼンのジヨードモノブロモ置換体、ならびに、ベンゼンの(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体などがあげられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

[0037] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンまたはジヨードメタンを用いるのが好ましい。

[0038] 上記フッ素ゴムは、フッ素ゴム組成物を製造する際の加工性が良好である点から、ムーニー粘度(ML_{1+10} (100°C))が5~200であることが好ましく、10~150であることがより好ましく、20~100であることが更に好ましい。

ムーニー粘度は、ASTM-D1646に準拠して測定することができる。

測定機器：ALPHA TECHNOLOGIES社製のMV2000E型

ローター回転数：2 rpm

測定温度：100°C

[0039] フッ素ゴム組成物は、ゴム成分が上記フッ素ゴムのみからなるものであることが好ましい。

[0040] [ポリテトラフルオロエチレン]

フッ素ゴム組成物は、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）を含有する。

[0041] 本開示の積層体が備えるフッ素ゴム層は、P T F Eがフッ素ゴム層中で単一粒子の状態で分散していることにより、特徴づけられる。フッ素ゴム層がこのような特徴を有することによって、本開示の積層体は、フッ素ゴム層とポリマー層とが十分な接着強度で接着しており、なおかつ、フッ素ゴムを架橋させる際にフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる。

[0042] 金型を用いることなく、フッ素ゴムを成形および架橋する場合、フッ素ゴムの形状が規制されない。フッ素ゴム層の収縮は、金型を用いることなく、フッ素ゴムを成形および架橋する場合、たとえば、フッ素ゴムを押出成形した後、得られた押出物を加熱することにより架橋させる場合などに、特に観察される。しかしながら、P T F Eがフッ素ゴム層中で単一粒子の状態で分散している場合には、押出成形により成形されたフッ素ゴム層であっても、架橋の際の収縮が抑制される。

[0043] フッ素ゴム層中のP T F Eの分散状態を、フッ素ゴム層断面の電子顕微鏡写真を参照しながら、より詳細に説明する。図1 Aおよび図1 Bは、実施例2で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真であり、本開示の一実施形態の積層体が備えるフッ素ゴム層中のP T F Eの分散状態を示している。一方、図2 Aおよび図2 Bは、比較例1で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真であり、従来の積層体が備えるP T F Eを含有するフッ素ゴム層中の分散状態を示している。

[0044] 図1 Aおよび図1 Bの電子顕微鏡写真が示すように、本開示の一実施形態の積層体が備えるフッ素ゴム層には、フッ素ゴム中に分散したP T F Eが含まれており、P T F Eの断面を観察することによって、単一の粒子であることが確認できる。図2 Aおよび図2 Bの電子顕微鏡写真が示すように、従来の積層体が備えるフッ素ゴム層にも、フッ素ゴム中に分散したP T F Eが含まれているが、フッ素ゴム中のP T F Eの断面を観察すると、お互いに細長

い枝を介して結合している多数の微小粒子が確認できる。

[0045] 本開示の積層体は、フッ素ゴム中に分散した P T F E が、従来の積層体のように、一塊となった微小粒子の状態で分散しておらず、P T F E がフッ素ゴム層中で単一粒子の状態で分散していることから、フッ素ゴムを架橋させる際にフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる。

[0046] また、本開示の積層体が備えるフッ素ゴム層は、フッ素ゴム層に含まれる P T F E の比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることにより、特徴づけられる。フッ素ゴム層がこのような特徴を有することによって、本開示の積層体は、フッ素ゴム層とポリマー層とが十分な接着強度で接着しており、なおかつ、フッ素ゴムを架橋させる際にフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる。

[0047] フッ素ゴム層に含まれる P T F E の比表面積としては、好ましくは $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、尚さらに好ましくは $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、最も好ましくは $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

[0048] 比表面積は、表面分析計（商品名：BELSORP-mini II、マイクロトラック・ベル社製）を用い、キャリアガスとして窒素 30%、ヘリウム 70% の混合ガスを用い、冷却に液体窒素を用いて、BET 法により測定する。

[0049] P T F E の比表面積は、P T F E を製造する際の T F E の重合条件を調整することにより、上記の範囲内に調整することができる。たとえば、P T F E を懸濁重合により製造したり、加熱処理したりすることで、上記の範囲内の比表面積を有する P T F E を容易に製造することができる。

さらに、上記の範囲内の比表面積を有する P T F E を用いることによって、フッ素ゴム中に P T F E を単一粒子の状態で容易に分散させることができる。

[0050] P T F E は溶融加工性を有することが好ましい。また、P T F E の 380

℃における溶融粘度としては、好ましくは $1 \times 10^1 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

[0051] 上記の範囲内の溶融粘度を有するPTFEは、分子量が低く、たとえば、数平均分子量が60万以下のPTFEである。数平均分子量が60万を超える「高分子量PTFE」は、PTFE特有のフィブリル化特性が発現する（たとえば、特開平10-147617号公報参照。）。高分子量PTFEは、溶融粘度が高く、非溶融加工性である。フッ素ゴム層に含まれるPTFEは、ペースト押出成形が可能な程度のフィブリル化特性を示さないことが好ましい。PTFEの溶融粘度および数平均分子量は、PTFEを製造する際のTFEの重合条件を調製したり、PTFEに電子線を照射したりすることにより、調整することができる。

[0052] 溶融粘度は、ASTM D 1238に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）および2φ-8Lのダイを用い、予め380℃で5分間加熱しておいた2gの試料を0.7MPaの荷重にて上記温度に保って測定する値である。上記数平均分子量は、上記測定方法により測定した溶融粘度から、それぞれ算出した値である。

[0053] PTFEの見掛密度としては、好ましくは $0.15 \sim 0.80 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $0.25 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ である。

[0054] 見掛密度は、JIS K 6891に準拠して測定することができる。

[0055] PTFEの平均粒径としては、好ましくは $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0056] 平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（たとえば、日本レーザー社製）を用い、カスケードは使用せず、圧力0.1MPa、測定時間3秒で粒度分布を測定し、得られた粒度分布積算の50%に対応する値を、平均粒径とする。

[0057] PTFEの融点としては、好ましくは $324 \sim 333^\circ\text{C}$ である。

[0058] PTFEの融点は、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量

測定機 R D C 2 2 0 (D S C) を用い、事前に標準サンプルとして、インジウム、鉛を用いて温度校正した上で、 P T F E 粉末約 3 m g をアルミ製パン（クランプ容器）に入れ、 2 0 0 m l / 分のエアー気流下で、 2 5 0 ~ 3 8 0 ° C の温度領域を 1 0 ° C / 分で昇温させて示差走査熱量測定を行い、上記領域における融解熱量の極小点を融点とする。

[0059] P T F E の 3 7 2 ° C (荷重 1 . 2 k g) におけるメルトフローレート (M F R) としては、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 g / 1 0 分である。

[0060] M F R は、メルトインデクサー（たとえば、東洋精機製作所社製）を用い、 3 7 2 ° C 、 1 . 2 k g 荷重下で直径 2 m m 、長さ 8 m m のノズルから単位時間（ 1 0 分間）に流出するポリマーの重量（ g ）を測定することにより特定できる。

[0061] P T F E の 3 0 0 ° C での灼熱減量（強熱減量）としては、フッ素ゴム層の収縮をより一層抑制できることから、好ましくは 0 . 0 5 質量%以上であり、より好ましくは 0 . 0 9 質量%以上であり、さらに好ましくは 0 . 1 5 質量%以上であり、特に好ましくは 0 . 3 0 質量%以上である。

[0062] 灼熱減量は、 P T F E （試料）を 3 0 0 ° C で 2 時間加熱して、加熱後の試料の質量を測定し、加熱前の試料の質量に対する加熱後の試料の減量の割合を算出することにより、特定できる。

[0063] P T F E は、 T F E の単独重合体であってもよいし、 T F E 単位と T F E と共重合可能な変性モノマー単位とを含む変性 P T F E であってもよい。

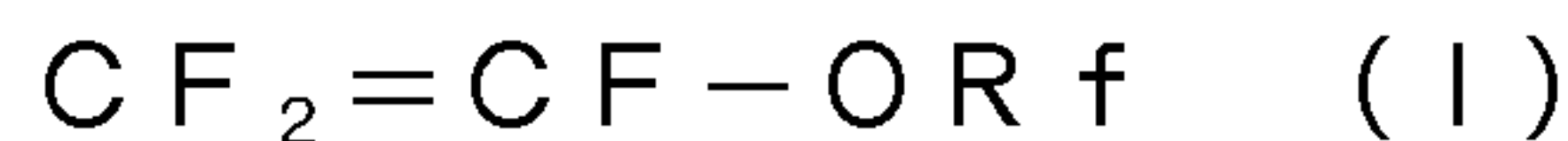
[0064] 変性 P T F E は、 T F E と共重合可能な変性モノマー単位の含有量が全単量体単位の 0 . 0 1 ~ 1 質量%であることが好ましく、 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量%であることが更に好ましく、 0 . 0 3 ~ 0 . 3 質量%であることが最も好ましい。

[0065] 本開示において、変性モノマー単位とは、変性 P T F E の分子構造の一部分であって変性モノマーに由来する部分を意味し、全単量体単位とは、変性 P T F E の分子構造における全ての単量体に由来する部分を意味する。上記変性モノマー単位の含有量は、赤外分光分析または N M R （核磁気共鳴）を

行うことにより測定する値である。

[0066] 変性 P T F E における変性モノマーとしては、T F E との共重合が可能なものであれば特に限定されず、たとえば、ヘキサフルオロプロピレン〔H F P〕などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン〔C T F E〕などのクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン〔V D F〕などの水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン：エチレンなどが挙げられる。また、用いる変性モノマーは 1 種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0067] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては特に限定されず、たとえば、一般式（I）：



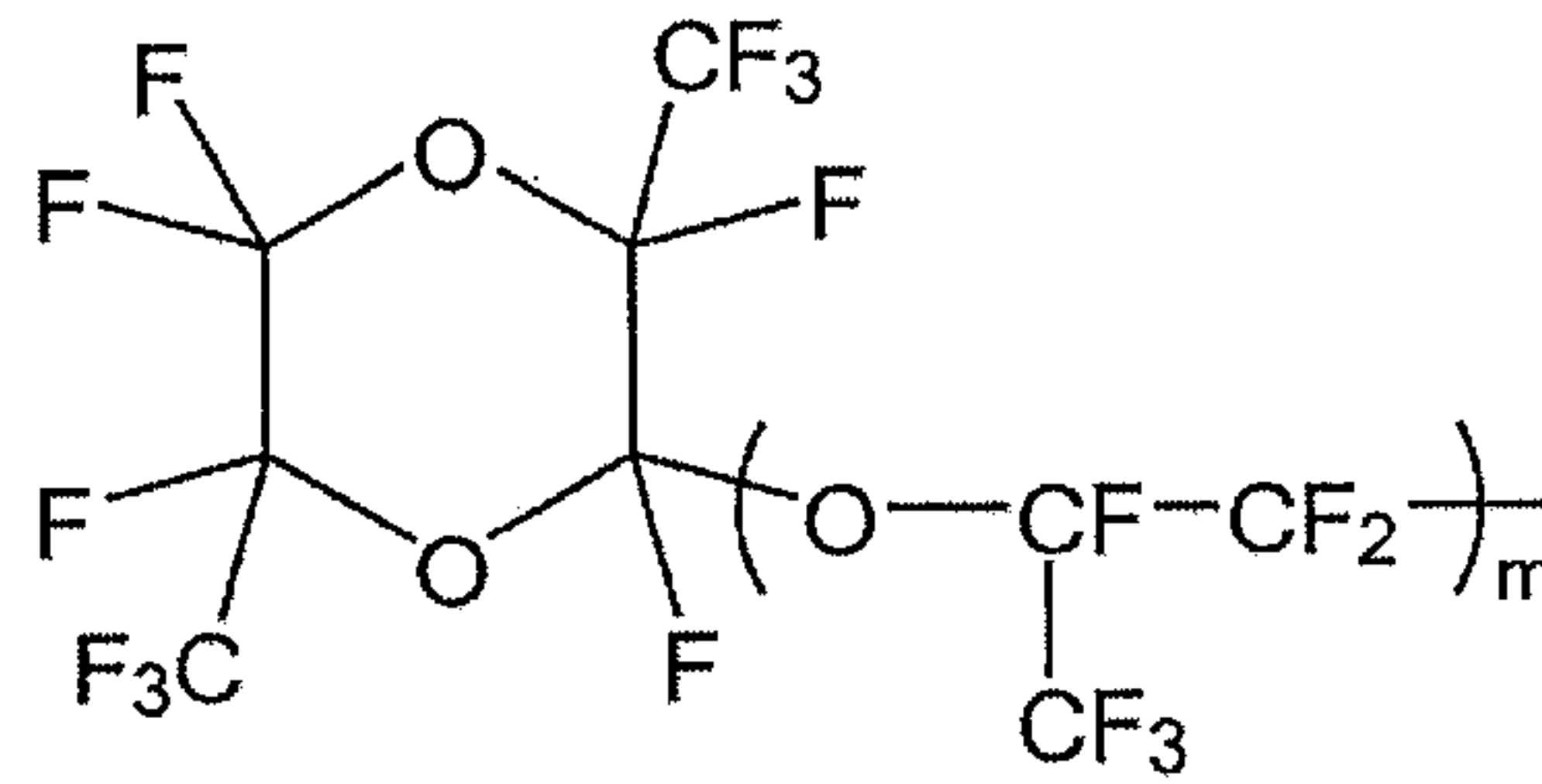
（式中、R f は、パーフルオロ有機基を表す。）で表されるパーフルオロ不飽和化合物などが挙げられる。本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0068] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、たとえば、一般式（I）において、R f が炭素数 1 ～ 10 のパーフルオロアルキル基を表すものであるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔P A V E〕が挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 5 である。

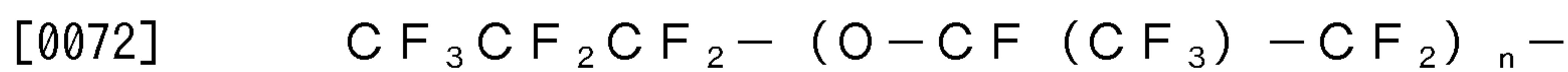
[0069] 上記 P A V E におけるパーフルオロアルキル基としては、たとえば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられるが、パーフルオロアルキル基がパーフルオロプロピル基であるパーフルオロプロピルビニルエーテル〔P P V E〕が好ましい。

[0070] 上記パーフルオロビニルエーテルとしては、更に、一般式（I）において、R f が炭素数 4 ～ 9 のパーフルオロ（アルコキシアルキル）基であるもの、R f が下記式：

[0071] [化1]



(式中、mは、0または1～4の整数を表す。)で表される基であるもの、
R f が下記式：



(式中、nは、1～4の整数を表す。)で表される基であるものなどが挙げられる。

[0073] パーフルオロアルキルエチレンとしては特に限定されず、たとえば、パーフルオロブチルエチレン(PFBE)、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレンなどが挙げられる。

[0074] 変性PTFEにおける変性モノマーとしては、HFP、CTFE、VDF、PPVE、PFBEおよびエチレンからなる群より選択される少なくとも1種の単量体が好ましく、HFPがより好ましい。

[0075] PTFEは、変性PTFEであることが好ましく、TFE単位とHFPに由来する重合単位(HFP単位)とを含む変性PTFEであることがより好ましい。

[0076] フッ素ゴム組成物におけるPTFEの含有量としては、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着することから、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5～100質量部であり、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは20質量部以上であり、より好ましくは80質量部以下であり、さらに好ましくは60質量部以下であり、特に好ましくは45質量部以下である。

[0077] [塩基性の多官能化合物]

フッ素ゴム組成物は、塩基性の多官能化合物を含有し、これによって、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着する。塩基性の多官能化合物は

、1つの分子中に同一または異なる構造の2つ以上の官能基を有し、塩基性を示す化合物である。

[0078] 塩基性の多官能化合物が有する官能基としては、塩基性を示すものであることが好ましく、たとえば、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NHCOOH}$ 、 $-\text{NHCOO}^-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ （式中、 R^1 および R^2 は、独立して、炭素数0～12の有機基である）、 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ （式中、 R^3 および R^4 は、独立して、炭素数0～12の有機基である）、 $-\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ （式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、独立して、炭素数0～12の有機基である）、および、加熱によって上記官能基に変化する官能基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ （式中、 R^1 および R^2 は、上記と同じ）、および、 $-\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ （式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、上記と同じ）からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ および $-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ （式中、 R^1 および R^2 は、上記と同じ）からなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましい。多官能化合物が有する官能基の数は、2以上であれば特に限定されないが、好ましくは2～8であり、より好ましくは2～4であり、さらに好ましくは2または3であり、特に好ましくは2である。

[0079] 上記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、独立して、 $-\text{H}$ 、または、炭素数1～12の有機基であることが好ましく、 $-\text{H}$ 、または、炭素数1～12の炭化水素基であることが好ましい。上記炭化水素基は、1または2以上の炭素—炭素二重結合を有するものであってもよい。上記炭化水素基の炭素数は、1～8であることが好ましい。

[0080] 上記 R^1 は $-\text{H}$ 、または、 $-\text{CH}_3$ であり、 R^2 は、 $-\text{CH}=\text{CHR}^6$ （ R^6 は、フェニル基（ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ）、ベンジル基（ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ）、または、 $-\text{H}$ である）であることが好ましく、上記 R^1 は $-\text{H}$ であり、 R^2 は、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ であることがより好ましい。

[0081] 上記塩基性の多官能化合物としては、エチレンジアミン、プロパンジアミン、プトレシン、カダベリン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタンジアミン

、オクタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、フェニレンジアミン、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、N, N' -ジメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、6-アミノヘキシルカルバミド酸などが挙げられる。

[0082] 上記塩基性の多官能化合物は、分子中に少なくとも2個の窒素原子を含有し、窒素-窒素間の原子間距離が5.70 Å以上であることが好ましい。上記窒素-窒素間の原子間距離は、6.30 Å以上であることがより好ましく、7.60 Å以上であることが更に好ましく、8.60 Å以上であることが特に好ましい。窒素-窒素間の原子間距離が広いことによって塩基性の多官能化合物の柔軟性が増し、架橋が容易となる。

[0083] ここで、窒素-窒素間の原子間距離は下記の方法に従って計算する。すなわち、各塩基の構造最適化は密度汎関数法（プログラムはGaussian 03、密度汎関数はB3LYP、基底関数は6-31G*）を用いて算出する。

[0084] 塩基性の多官能化合物としては、フッ素ゴム層とポリマー層との接着性の点で、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンおよびNH₂-(CH₂)_n-NH₂（式中、nは5~12）からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ヘキサメチレンジアミン、および、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0085] フッ素ゴム組成物において、塩基性の多官能化合物の含有量としては、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着することから、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上であり、より好ましくは0.6質量部以上であり、さらに好ましくは0.8質量部以上であり、特に好ましくは1.0質量部以上であり、最も好ましくは1.5質量部以上である。

[0086] また、フッ素ゴム組成物において、塩基性の多官能化合物の含有量として

は、架橋阻害、コストの観点から、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは6質量部以下であり、さらに好ましくは5質量部以下であり、特に好ましくは3質量部以下である。

[0087] フッ素ゴム組成物は、リン化合物およびシリカからなる群より選択される少なくとも1種を含有することも好ましい。

[0088] [リン化合物]

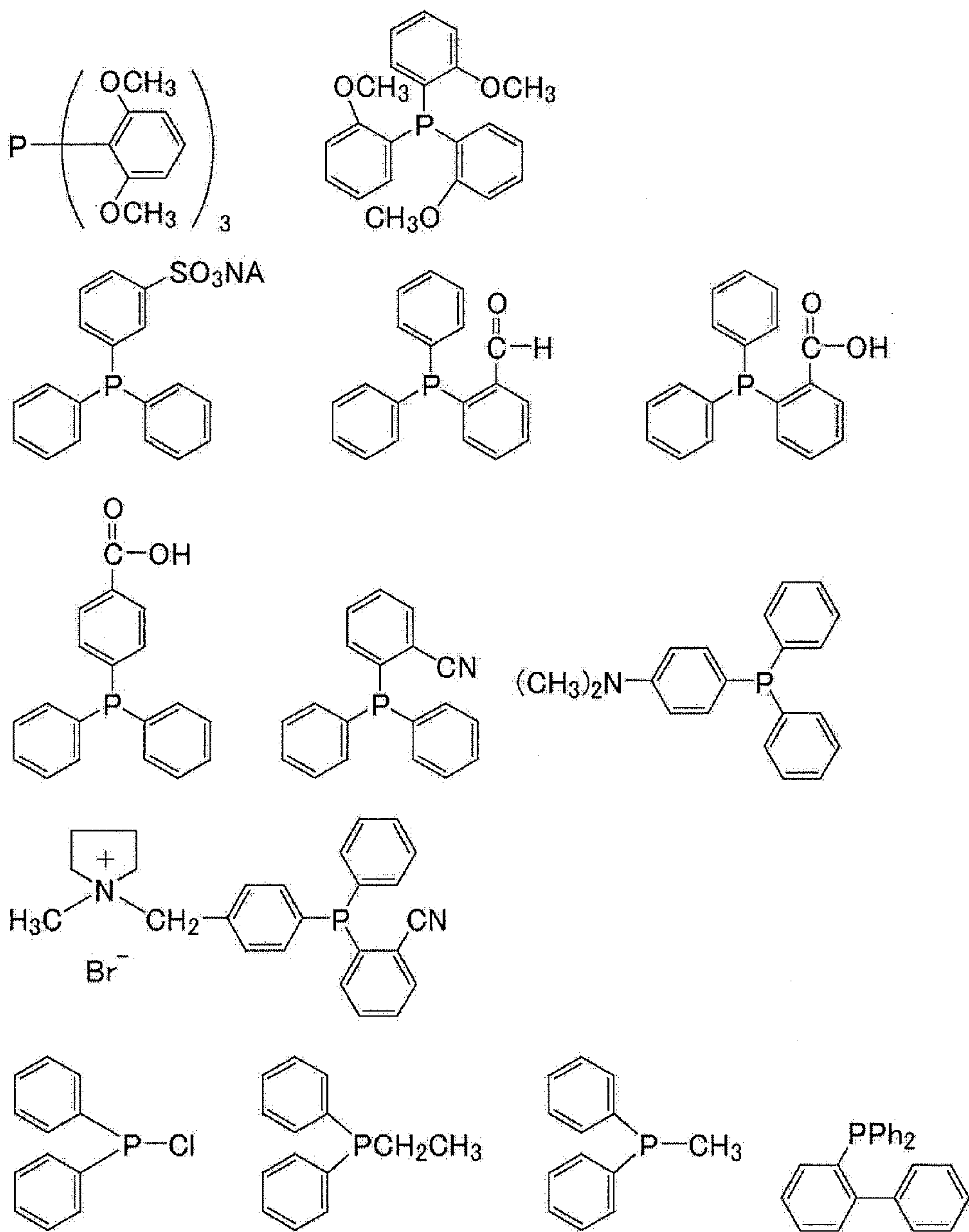
フッ素ゴム組成物は、リン化合物を含有してもよい。フッ素ゴム組成物がリン化合物を含有することによって、フッ素ゴム層とポリマー層とが一層強固に接着する。リン化合物は、1分子中に少なくとも1つのリン原子を含む化合物であり、たとえば、ホスフィン類、リン酸エステル類、ホスファゼン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸エステル類、ホスフィン酸エステル類などが挙げられる。

[0089] リン化合物としては、フッ素ゴム層とポリマー層とがより一層強固に接着することから、一般式： PR_3 （式中、3つのRは、同一または異なって、ハロゲン原子または有機基を表す）で表されるホスフィン化合物、ホスホニウム塩、および、ホスフィンオキシド類からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、上記ホスフィン化合物がより好ましい。

[0090] 上記ホスフィン化合物は、一般式： PR_3 で表され、式中の3つのRは、同一または異なっていてよく、それぞれハロゲン原子または有機基を表す。上記ホスフィン化合物には、トリフェニルホスフィン塩酸塩、トリフェニルホスフィンボラン、トリフェニルホスフィンートリフェニルボラン錯体などの PR_3 で表される構造を含む化合物も含まれる。

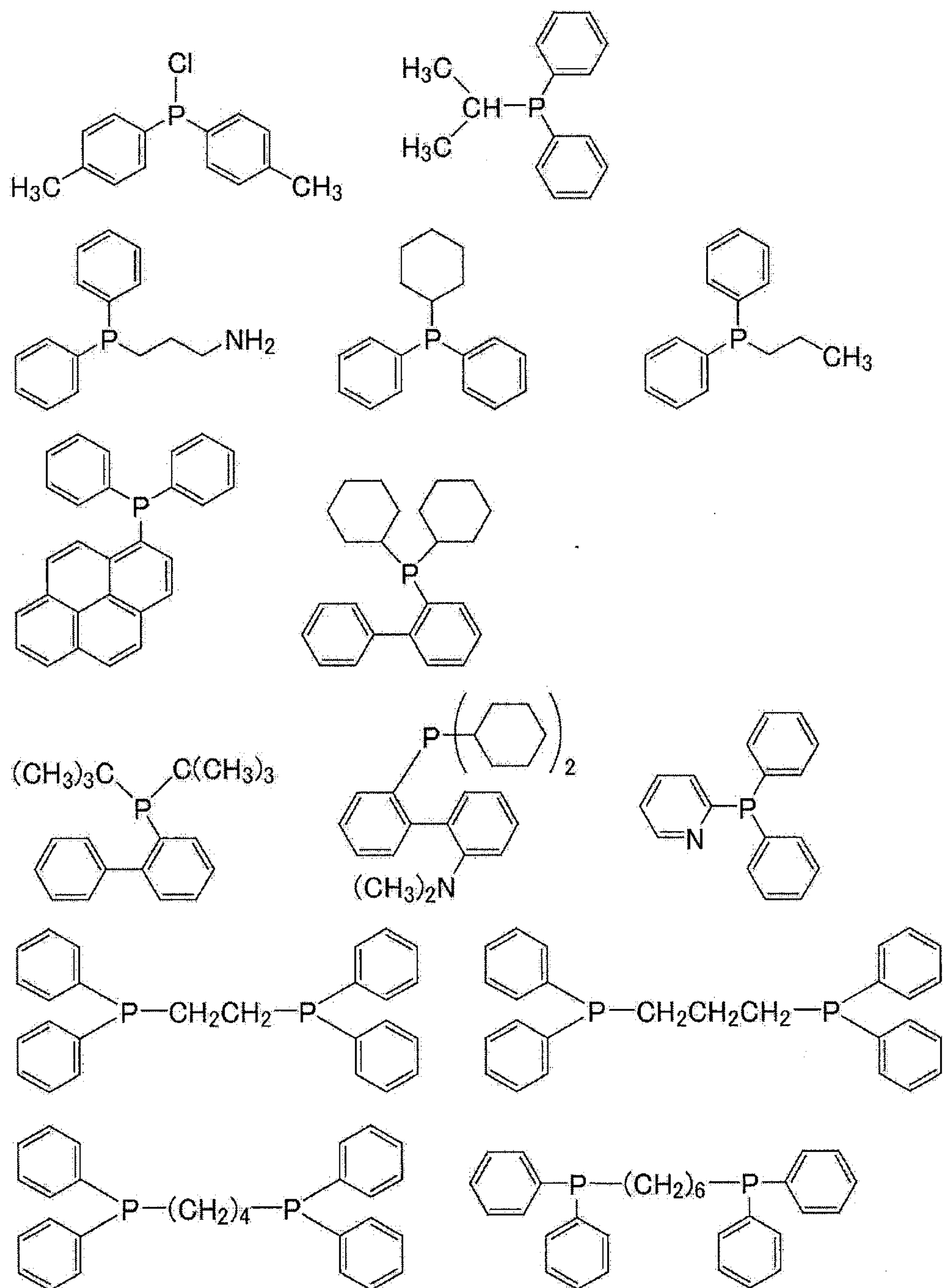
[0091] 上記有機基としては、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基が挙げられる。上記炭化水素基は、直鎖、分岐鎖、単環または多環であってもよく、不飽和結合を有していてもよく、芳香族性を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでもよい。上記置換基としては、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アルデヒド基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ホスフィン基、ホスホン基、ジフェニルホスフィノ基などが挙げられる。

[化3]



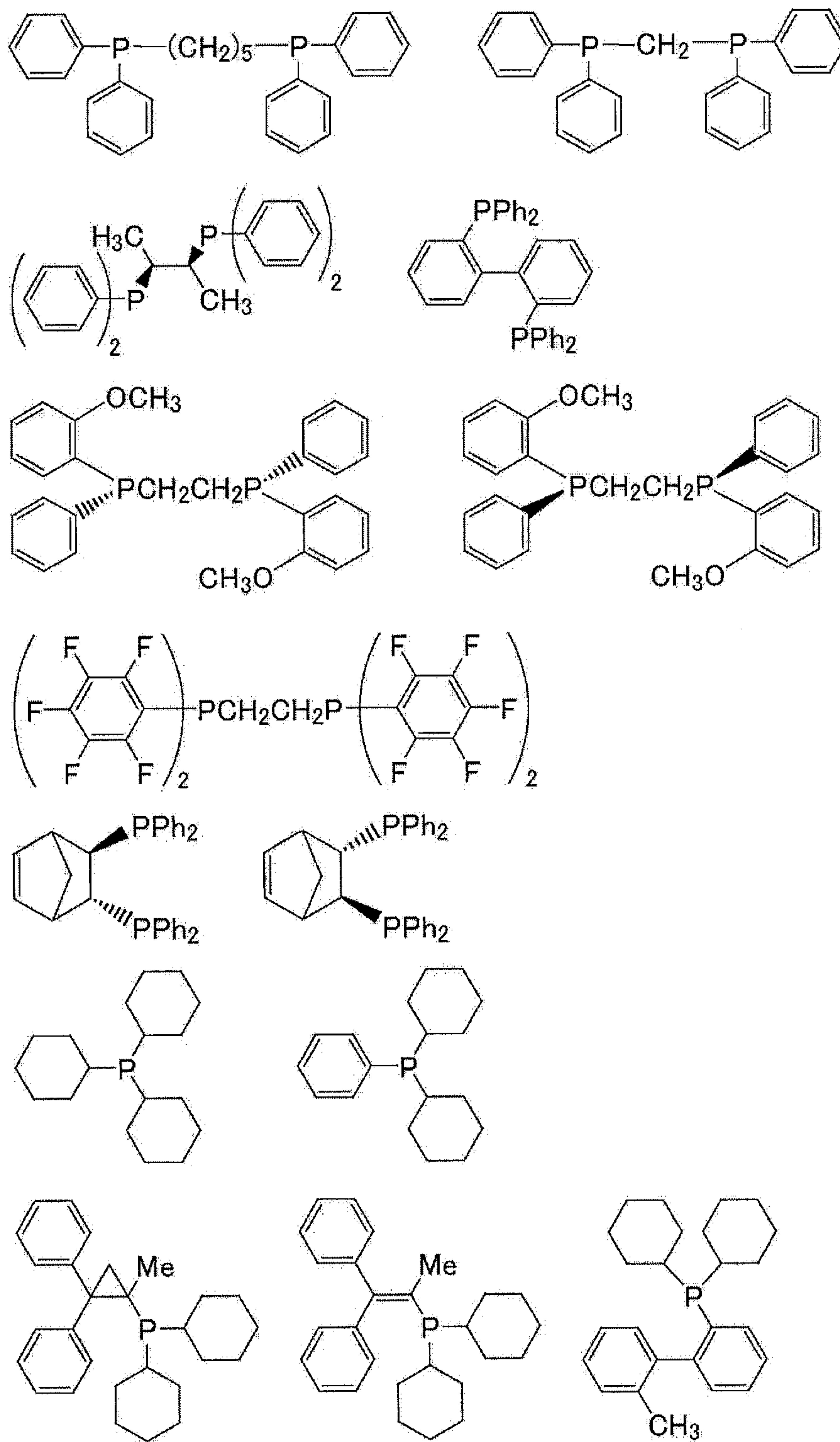
[0095]

[化4]



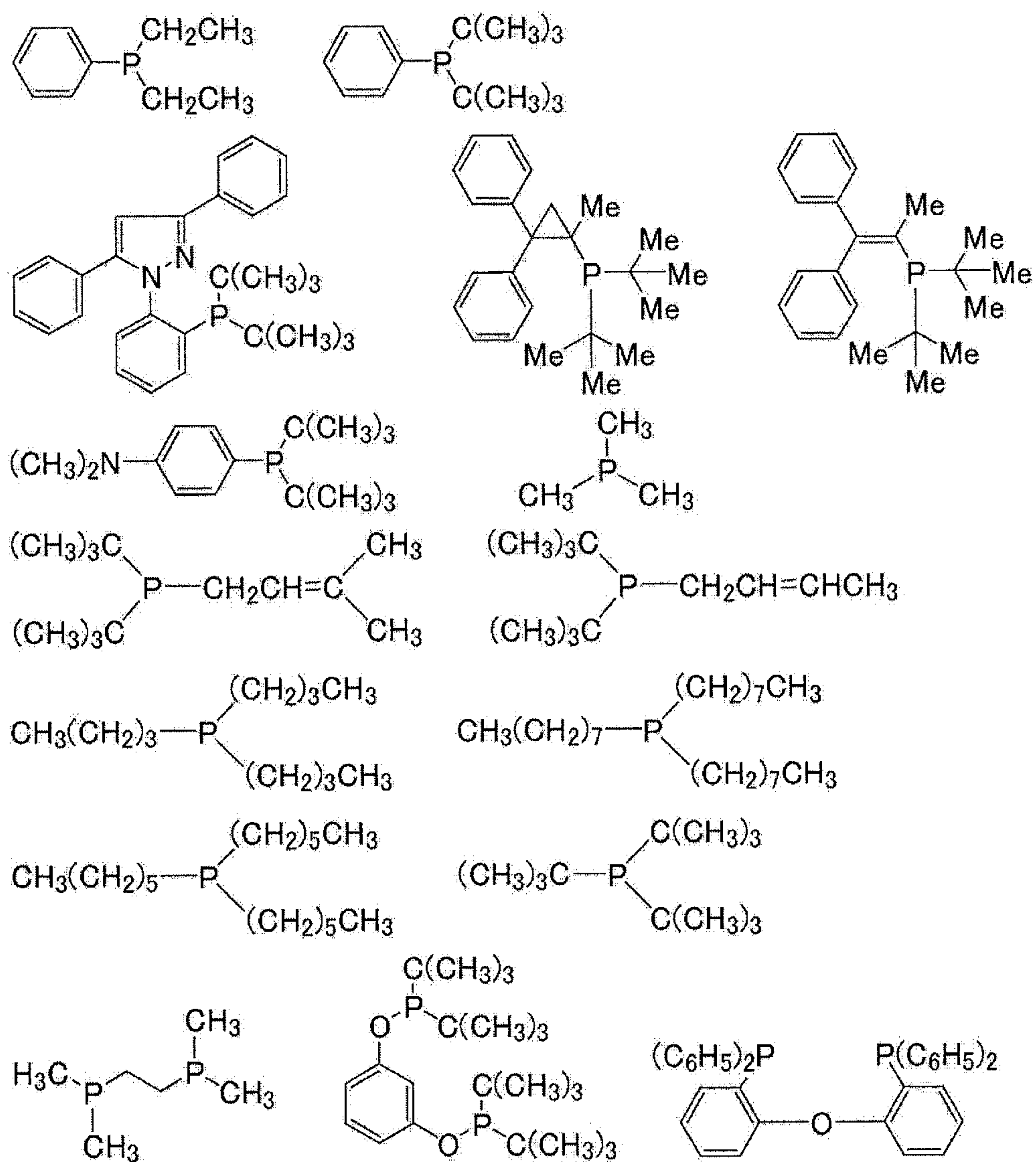
[0096]

[化5]



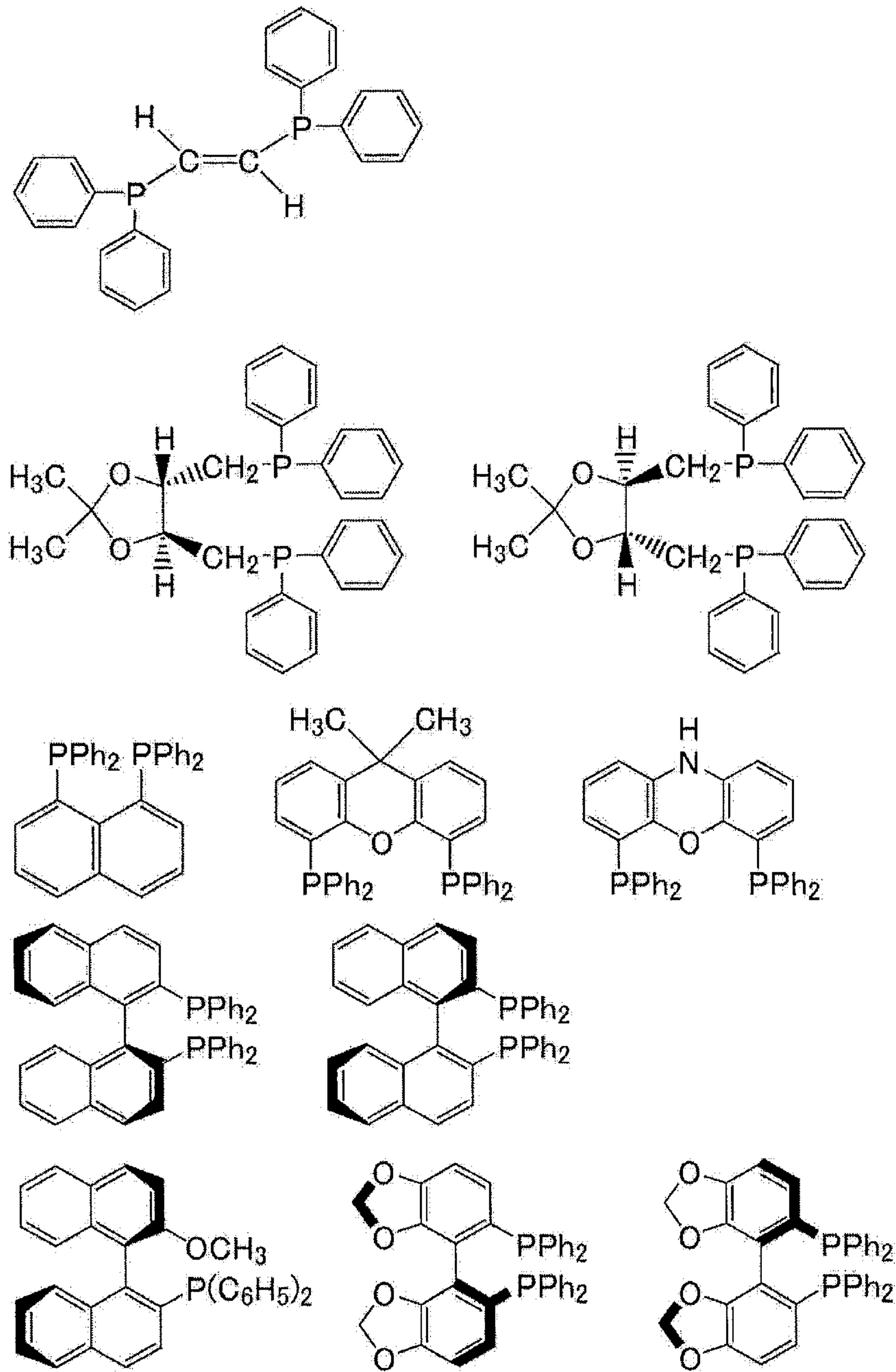
[0097]

[化6]



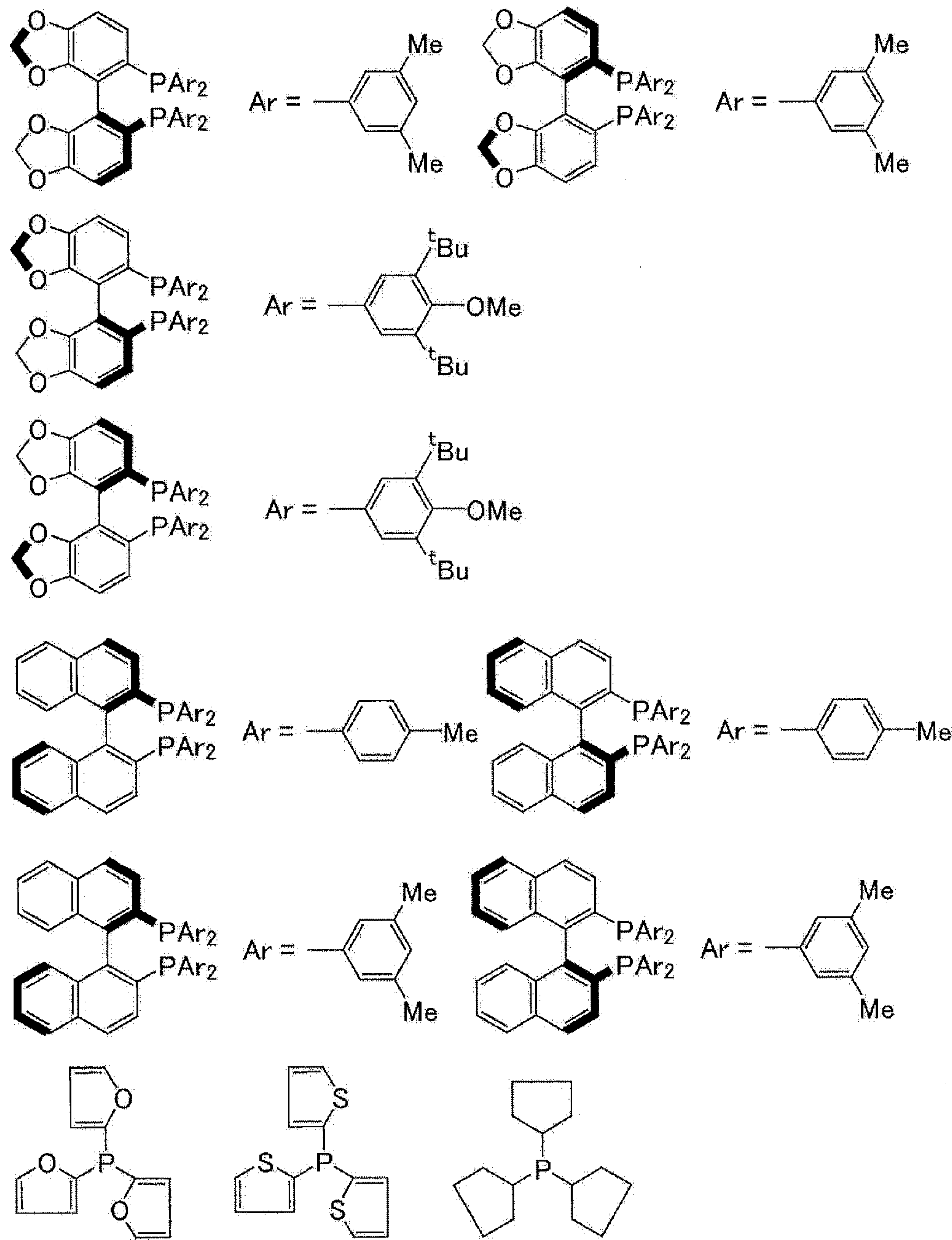
[0098]

[化7]



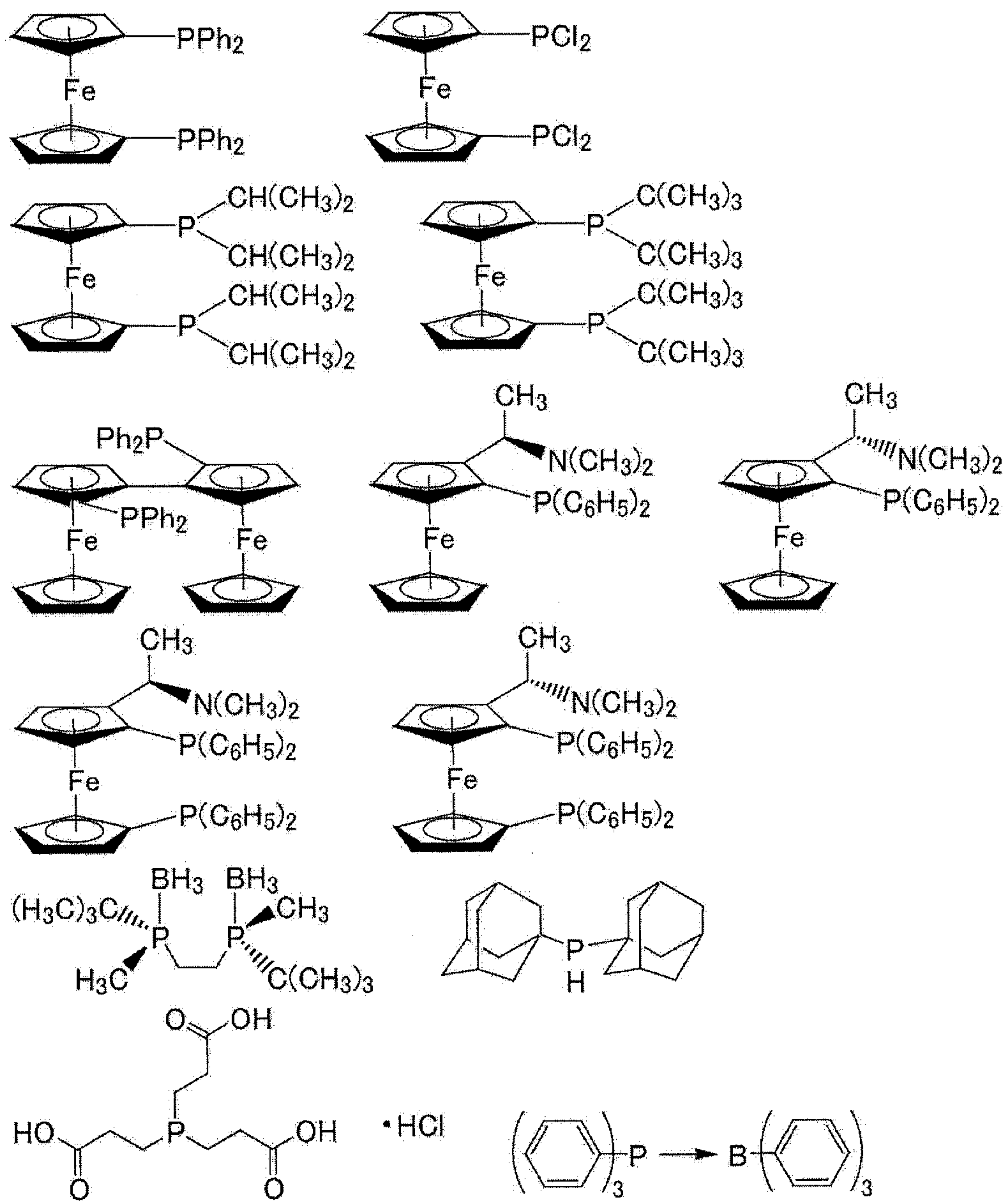
[0099]

[化8]



[0100]

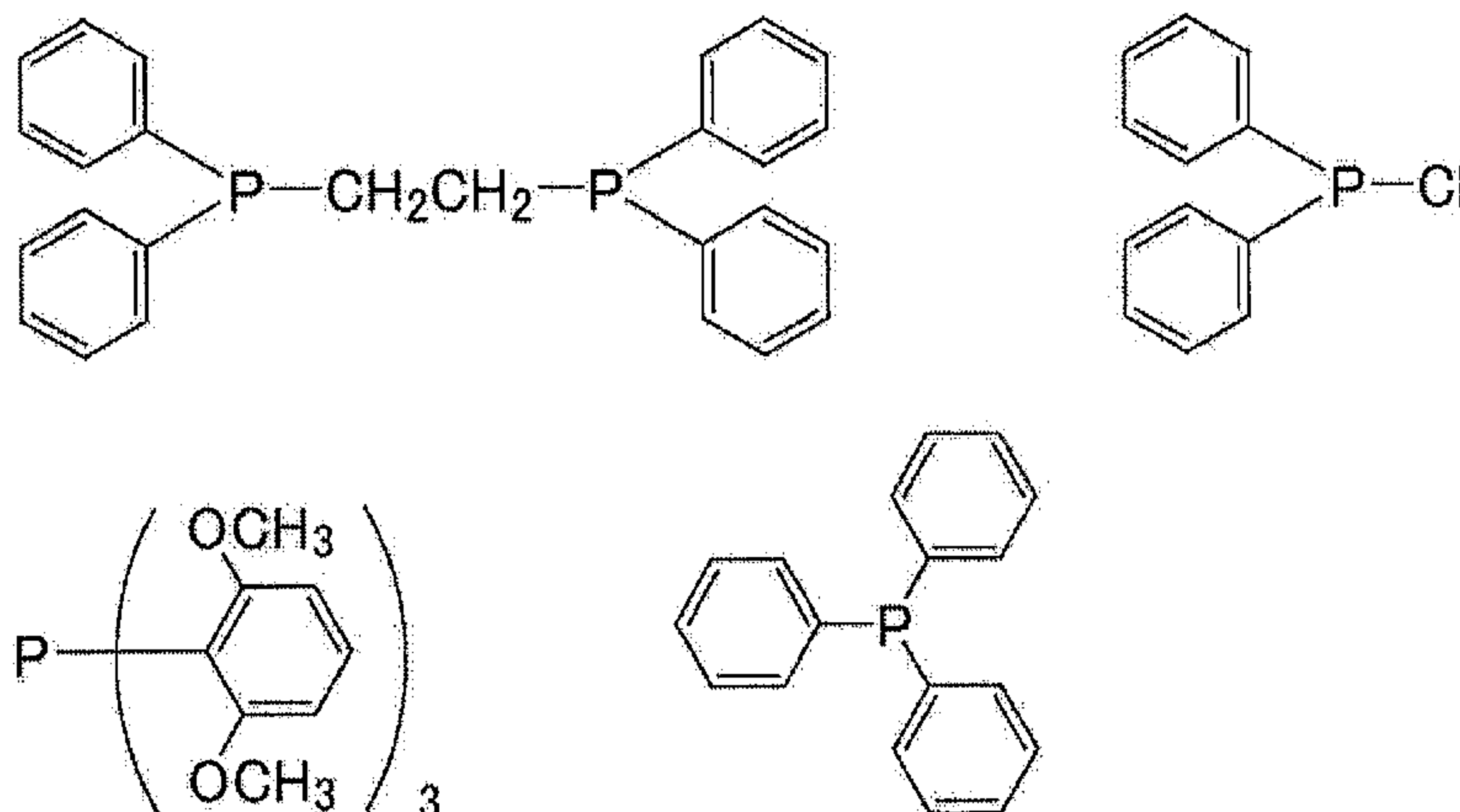
[化9]



[0101] 上記ホスフィン化合物としては、なかでも、次の化合物のいずれかが好ましい。上記ホスフィン化合物として、1種または2種以上を使用することができる。

[0102]

[化10]



[0103] 上記ホスホニウム塩としては、第4級ホスホニウム塩が好ましく、たとえば、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロリド、トリブチル（シアノメチル）ホスホニウムクロリドなどが挙げられる。

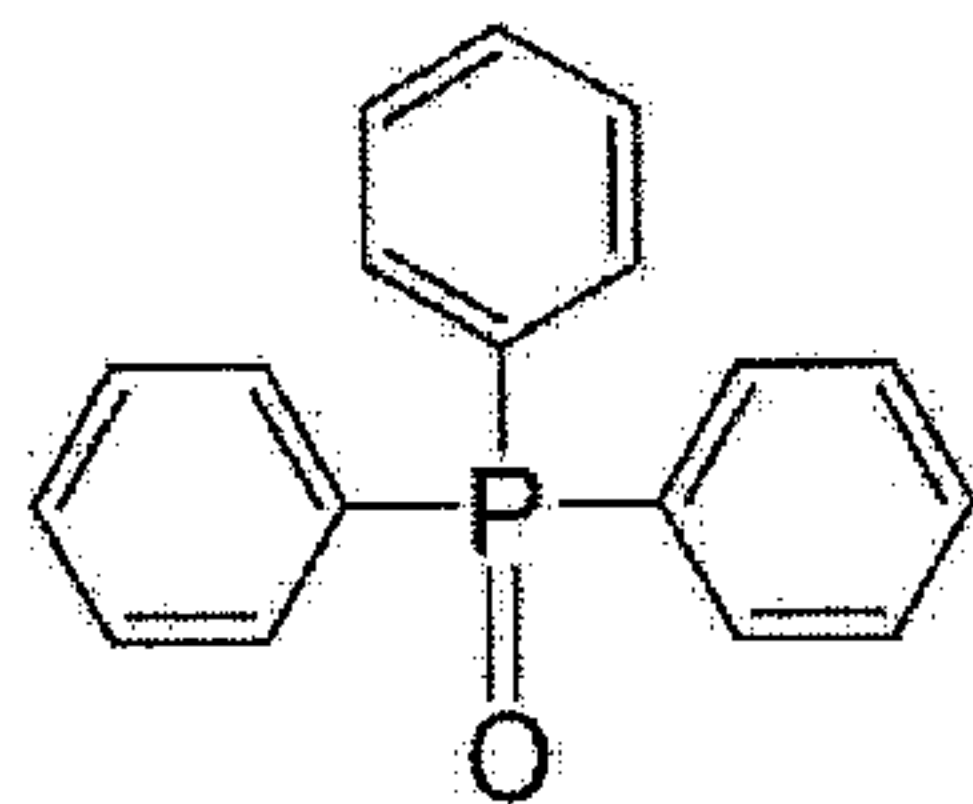
[0104] 上記ホスフィンオキシド類としては、一般式： $R_3P(=O)$ （式中、3つのRは、同一または異なって、ハロゲン原子または有機基を表す）で表される化合物が好ましい。

[0105] 上記有機基としては、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基が挙げられる。上記炭化水素基は、直鎖、分岐鎖、単環または多環であってもよく、不飽和結合を有していてもよく、芳香族性を有していてもよく、ヘテロ原子を含んでもよい。上記置換基としては、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アルデヒド基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ホスフィン基、ホスホン基、ジフェニルホスフィノ基などが挙げられる。

[0106] 上記ホスフィンオキシド類としては、なかでも、次の化合物が好ましい。

[0107]

[化11]



[0108] フッ素ゴム組成物におけるリン化合物の含有量としては、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着することから、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部であり、より好ましくは0.05～10質量部であり、さらに好ましくは0.1～5質量部であり、特に好ましくは0.2～3質量部であり、最も好ましくは0.2～1質量部である。

[0109] [シリカ]

フッ素ゴム組成物は、シリカを含有してもよい。フッ素ゴム組成物がシリカを含有することによって、フッ素ゴム層とポリマー層とが一層強固に接着する。シリカとしては、塩基性シリカ、酸性シリカを用いることができ、接着性の観点から、塩基性シリカを用いる方が好ましい。塩基性シリカとしては、カープレックス1120（DSLジャパン社製）、SidiStar R300（エルケム社製）、Silene732D（PPG Industries社製）、Inhibisil75（PPG Industries社製）などが挙げられる。また、フッ素ゴム層とポリマー層が一層強固に接着することから、平均粒径が大きなシリカを用いることが好ましい。平均粒径が大きなシリカとしては、SidiStar R300（エルケム社製）、SidiStar T120U（エルケム社製）、アドマファインシリーズ（アドマテックス社製）、エクセリカシリーズ（トクヤマ社製）などが挙げられる。

[0110] フッ素ゴム組成物におけるシリカの含有量としては、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着することから、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは5～100質量部であり、より好ましくは10～70質量部であり、さらに好ましくは15～50質量部であり、最も好ましくは15～3

0 質量部である。

[0111] 〔その他の成分〕

フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム層とポリマー層とがより強固に接着することから、さらに、架橋剤を含むことも好ましい。架橋剤としては、パーオキサイド架橋剤などを目的に応じて選択することができる。上記フッ素ゴム組成物は、パーオキサイド架橋剤を含むことが好ましい。

[0112] パーオキサイド架橋剤としては特に限定されず、たとえば、有機過酸化物を挙げることができる。上記有機過酸化物としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生するものが好ましく、たとえば1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示することができる。なかでも、ジアルキル化合物がより好ましい。

[0113] 一般に、パーオキサイド架橋剤の使用量は、活性-O-O-の量、分解温度などから適宜選択される。フッ素ゴム組成物におけるパーオキサイド架橋剤の含有量としては、フッ素ゴム100質量部に対して、通常、0.1~1.5質量部であり、好ましくは0.3~5質量部であり、より好ましくは1~4質量部であり、さらに好ましくは1~2質量部である。

[0114] 架橋剤が有機過酸化物である場合、フッ素ゴム組成物は架橋助剤を含むことが好ましい。架橋助剤としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニ

レンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート（１，３，５－トリス（２，３，３－トリフルオロ－２－プロペニル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン）、トリス（ジアリルアミン）－Ｓ－トリアジン、亜リン酸トリアリル、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド、１，６－ジビニルドデカフルオロヘキサン、ヘキサアリルホスホルアミド、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラアリルフタルアミド、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、２，４，６－トリビニルメチルトリシロキサン、トリ（５－ノルボルネン－２－メチレン）シアヌレート、トリアリルホスファイトなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性および架橋物の物性が優れる点から、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）が好ましい。

[0115] フッ素ゴム組成物における架橋助剤の含有量としては、フッ素ゴム１００質量部に対して、好ましくは０．２～１０質量部であり、より好ましくは０．５～９質量部であり、さらに好ましくは２～８質量部であり、最も好ましくは３～７質量部である。

[0116] フッ素ゴム組成物は、受酸剤として、またはフッ素ゴム層とポリマー層との接着性を向上させるための配合剤として、金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩、および、アルカリ土類金属の弱酸塩からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含有してもよい。

[0117] 上記金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩およびアルカリ土類金属の弱酸塩としては、周期表第（ⅠⅠ）族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期表第（ⅠⅤ）族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩などが挙げられる。

[0118] 金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩およびアルカリ土類金属の弱酸塩の具体的な例としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化カル

シウム（生石灰）、水酸化カルシウム（消石灰）、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、酸化錫、塩基性亜リン酸錫などをあげることができる。

[0119] 有機過酸化物を架橋剤として使用する場合には、上記金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩、アルカリ土類金属の弱酸塩の含有量は、好ましくは5質量部以下であり、より好ましくは3質量部以下であり、耐酸性の観点からは、含まないことが更に好ましい。

[0120] 上記フッ素ゴム組成物は、必要に応じてフッ素ゴム組成物中に配合される通常の添加物、たとえば、充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、安定剤、接着助剤、受酸剤、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、表面非粘着剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤を配合することができ、上述のものとは異なる常用の架橋剤や架橋促進剤を1種またはそれ以上含有してもよい。

[0121] 上記充填剤としては、カーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックの含有量は、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは0～100質量部であり、より好ましくは2～60質量部であり、さらに好ましくは5～40質量部であり、特に好ましくは10～30質量部である。カーボンブラックを使用することで、機械物性、耐熱性などの向上という利点がある。

[0122] フッ素ゴム組成物は、各成分を、一般に使用されているゴム混練り装置を用いて混練りすることにより得ることができる。上記ゴム混練り装置としては、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー、二軸押し出し機などを用いることができる。

[0123] (B) ポリマー層

ポリマー層とは、フッ素ゴム層とは異なる層であって、ポリマー（ただし、フッ素ゴムを除く）から形成される層である。

[0124] ポリマー層を形成するポリマーとしては、樹脂であっても、ゴム（ただし、フッ素ゴムを除く）であってもよいが、樹脂であることが好ましい。

- [0125] ゴムとしては、たとえば、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（NBR）またはその水素化物（HNBR）、スチレン－ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブタジエンゴム（BR）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）等などのジエン系ゴム、エチレン－プロピレン－ターモノマー共重合体ゴム、シリコーンゴム、ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、アクリル系ゴム、塩素化ポリエチレン（CPE）、アクリロニトリル－ブタジエンゴムと塩化ビニルのポリブレンド（PVC－NBR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロルスルホン化ポリエチレン（CSM）などがあげられる。
- [0126] 樹脂としては、たとえば、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアラミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン樹脂（ABS）、セルロース系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂（PES）、ポリエーテルイミド樹脂、エチレン／ビニルアルコール共重合体からなる樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド（PPA）などがあげられる。
- [0127] ポリマー層を形成するポリマーとしては、なかでも、耐薬品性、燃料低透過性などに優れることから、フッ素樹脂が好ましい。
- [0128] フッ素樹脂としては、低い燃料透過係数を有するものが好ましい。フッ素樹脂の燃料透過係数としては、好ましくは $2.0 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、より好ましくは $1.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.8 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、特に好ましくは $0.55 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、最も好ましくは $0.5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下である。ポリマー層が上記の範囲内の燃料透過係数を有するフッ素樹脂を含有することによって、ポリマー層が優れた燃料低透過性を示し、

積層体を燃料用ホースなどとして好適に使用することができる。

- [0129] 燃料透過係数は、イソオクタン、トルエンおよびエタノールを45：45：10の容積比で混合したイソオクタン／トルエン／エタノール混合溶媒18mLを投入した内径40mmφ、高さ20mmのSUS316製の燃料透過係数測定用カップに測定対象樹脂から下記方法により作製したフッ素樹脂シート（直径45mm、厚み120μm）を組み入れ、60℃において測定した質量変化から算出される値である。

（フッ素樹脂シートの作製方法）

樹脂ペレットを、それぞれ、直径120mmの金型に入れ、300℃に加熱したプレス機にセットし、約2.9MPaの圧力で熔融プレスして、厚さ0.12mmのフッ素樹脂シートを得、そのシートを直径45mm、厚み120μmに加工する。

- [0130] フッ素樹脂としては、優れた燃料低透過性を有する積層体を得られることから、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、CTFE系共重合体、および、TFE／HFP／VdF共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）およびCTFE系共重合体からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、燃料低透過性および柔軟性の観点から、CTFE系共重合体がさらに好ましい。

- [0131] TFE／HFP／VdF共重合体は、VdF含有率が少ないと燃料低透過性が優れることから、TFE、HFPおよびVdFの共重合割合（モル％比）がTFE／HFP／VdF＝75～95／0.1～10／0.1～19であることが好ましく、77～95／1～8／1～17（モル比）であることがより好ましく、77～95／2～8／2～15.5（モル比）であることがさらに好ましく、79～90／5～8／5～15（モル比）であることが最も好ましい。また、TFE／HFP／VdF共重合体はその他のモノマーを0～20モル％含んでいてもよい。他のモノマーとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パー

フルオロ（プロピルビニルエーテル）、クロロトリフルオロエチレン、2-クロロペンタフルオロプロペン、過フッ素化されたビニルエーテル（たとえば $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ などのペルフルオロアルコキシビニルエーテル）などのフッ素含有モノマー、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロ-1,3-ブタジエン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、および、アルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーなどが挙げられ、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）であることが好ましい。

[0132] PCTFEは、クロロトリフルオロエチレンの単独重合体である。

[0133] CTFE系共重合体としては、CTFEに由来する共重合単位（CTFE単位）と、TFE、HFP、PAVE、VdF、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテン、式： $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_n\text{X}^4$ （式中、 X^3 はHまたはF、 X^4 はH、FまたはCl、 n は1～10の整数である）で示される単量体、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、および、塩化ビニリデンからなる群より選択される少なくとも1種の単量体に由来する共重合単位と、を含むことが好ましい。また、CTFE系共重合体は、パーハロポリマーであることがより好ましい。

[0134] CTFE系共重合体としては、CTFE単位と、TFE、HFPおよびPAVEからなる群より選択される少なくとも1種の単量体に由来する共重合単位と、を含むことがより好ましく、実質的にこれらの共重合単位のみからなることが更に好ましい。また、燃料低透過性の観点から、エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニルなどのCH結合を有するモノマーを含まないことが好ましい。

[0135] CH結合を有するモノマーを含まないパーハロポリマーはフッ素ゴムとの接着が通常困難であるが、本開示の構成によれば、ポリマー層がパーハロポリマーを含有する場合であっても、フッ素ゴム層とポリマー層との層間の接

着は強固である。

[0136] C T F E 系共重合体は、全単量体単位の 1 0 ～ 9 0 モル % の C T F E 単位を有することが好ましい。

[0137] C T F E 系共重合体としては、C T F E 単位、T F E 単位およびこれらと共重合可能な単量体 (α) に由来する単量体 (α) 単位を含むものが特に好ましい。

[0138] 「C T F E 単位」および「T F E 単位」は、C T F E 系共重合体の分子構造上、それぞれ、C T F E に由来する部分 ($-\text{C F C l}-\text{C F}_2-$)、T F E に由来する部分 ($-\text{C F}_2-\text{C F}_2-$) であり、前記「単量体 (α) 単位」は、同様に、C T F E 系共重合体の分子構造上、単量体 (α) が付加してなる部分である。

[0139] 単量体 (α) としては、C T F E および T F E と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、エチレン (E t)、ビニリデンフルオライド (V d F)、 $\text{C F}_2=\text{C F}-\text{O R f}^2$ (式中、 R f^2 は、炭素数 1 ～ 8 のパーフルオロアルキル基) で表される P A V E、 $\text{C X}^5\text{X}^6=\text{C X}^7(\text{C F}_2)_n\text{X}^8$ (式中、 X^5 、 X^6 および X^7 は同一もしくは異なって、水素原子またはフッ素原子； X^8 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子； n は、1 ～ 1 0 の整数) で表されるビニル単量体、 $\text{C F}_2=\text{C F}-\text{O}-\text{R f}^3$ (式中、 R f^3 は、炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基) で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体などがあげられる。

[0140] 上記アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体としては、 R f^3 が炭素数 1 ～ 3 のパーフルオロアルキル基であるものが好ましく、 $\text{C F}_2=\text{C F}-\text{O C F}_2-\text{C F}_2\text{C F}_3$ がより好ましい。

[0141] 単量体 (α) としては、なかでも、P A V E、上記ビニル単量体、および、アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、P A V E および H F P からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましく、P A V E が特に好ましい。

[0142] CTFE系共重合体における、CTFE単位とTFE単位との比率は、CTFE単位が15～90モル%に対し、TFE単位が85～10モル%であり、より好ましくは、CTFE単位が20～90モル%であり、TFE単位が80～10モル%である。また、CTFE単位15～25モル%と、TFE単位85～75モル%とから構成されるものも好ましい。

[0143] CTFE系共重合体は、CTFE単位とTFE単位との合計が90～99.9モル%であり、単量体(α)単位が0.1～10モル%であるものが好ましい。単量体(α)単位が0.1モル%未満であると、成形性、耐環境応力割れ性および耐燃料クラック性に劣りやすく、10モル%を超えると、燃料低透過性、耐熱性、機械特性に劣る傾向にある。

[0144] フッ素樹脂としては、燃料低透過性、接着性の観点から、PCTFE、CTFE/TFE/PAVE共重合体およびTFE/HFP/VdF共重合体からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、CTFE/TFE/PAVE共重合体およびTFE/HFP/VdF共重合体からなる群より選択される少なくとも1種がさらに好ましく、CTFE/TFE/PAVE共重合体が特に好ましい。

CTFE/TFE/PAVE共重合体とは、実質的にCTFE、TFEおよびPAVEのみからなる共重合体である。

[0145] CTFE/TFE/PAVE共重合体において、上記PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)などがあげられ、なかでもPMVE、PEVEおよびPPVEからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

CTFE/TFE/PAVE共重合体において、PAVE単位は、全単量体単位の0.5モル%以上であることが好ましく、5モル%以下であることが好ましい。

[0146] CTFE単位などの構成単位は、 ^{19}F -NMR分析を行うことにより得ら

れる値である。

[0147] フッ素樹脂は、ポリマーの主鎖末端および／または側鎖に、カルボニル基、ヒドロキシル基、ヘテロ環基、およびアミノ基からなる群より選択される少なくとも1種の反応性官能基を導入したものであってもよい。

[0148] 本開示において、「カルボニル基」は、炭素－酸素二重結合から構成される炭素2価の基であり、 $-C(=O)-$ で表されるものに代表される。カルボニル基を含む反応性官能基としては特に限定されず、たとえば、カーボネート基、カルボン酸ハライド基（ハロゲノホルミル基）、ホルミル基、カルボキシル基、エステル結合（ $-C(=O)O-$ ）、酸無水物結合（ $-C(=O)O-C(=O)-$ ）、イソシアネート基、アミド基、イミド基（ $-C(=O)-NH-C(=O)-$ ）、ウレタン結合（ $-NH-C(=O)O-$ ）、カルバモイル基（ $NH_2-C(=O)-$ ）、カルバモイルオキシ基（ $NH_2-C(=O)O-$ ）、ウレイド基（ $NH_2-C(=O)-NH-$ ）、オキサモイル基（ $NH_2-C(=O)-C(=O)-$ ）など、化学構造上の一部としてカルボニル基を含むものがあげられる。

[0149] アミド基、イミド基、ウレタン結合、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、ウレイド基、オキサモイル基などにおいては、その窒素原子に結合する水素原子は、たとえばアルキル基などの炭化水素基で置換されていてもよい。

[0150] 反応性官能基は、導入が容易である点、フッ素樹脂が適度な耐熱性と比較的低温での良好な接着性とを有する点から、アミド基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カーボネート基、カルボン酸ハライド基、酸無水物結合が好ましく、さらにはアミド基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、カーボネート基、カルボン酸ハライド基、酸無水物結合が好ましい。

[0151] フッ素樹脂は、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合など、従来公知の重合方法により得ることができる。前記重合において、温度、圧力などの各条件、重合開始剤やその他の添加剤は、フッ素樹脂の組成や量に応じて適宜設定することができる。

- [0152] フッ素樹脂の融点は特に限定されないが、好ましくは160～270℃である。フッ素樹脂の融点は、DSC装置（セイコー社製）を用い、10℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求める。
- [0153] また、フッ素樹脂の分子量は、得られる積層体が良好な機械特性や燃料低透過性などを発現できるような範囲であることが好ましい。たとえば、メルトフローレート（MFR）を分子量の指標とする場合、フッ素樹脂一般の成形温度範囲である約230～350℃の範囲の任意の温度におけるMFRは、好ましくは0.5～100g／10分であり、より好ましくは1～50g／10分であり、更に好ましくは、2～35g／10分である。たとえば、フッ素樹脂が、PCTFE、CTFE系共重合体またはTFE／HFP／VdF共重合体である場合には、297℃でMFRを測定する。
- [0154] MFRは、メルトインデクサー（東洋精機製作所社製）を用い、たとえば、297℃、5kg荷重下で直径2mm、長さ8mmのノズルから単位時間（10分間）に流出するポリマーの重量（g）を測定することにより特定できる。
- [0155] ポリマー層は、これらのフッ素樹脂を1種含有するものであってもよいし、2種以上含有するものであってもよい。
- [0156] なお、フッ素樹脂がパーハロポリマーである場合、耐薬品性および燃料低透過性がより優れたものとなる。パーハロポリマーとは、重合体の主鎖を構成する炭素原子の全部にハロゲン原子が結合している重合体である。
- [0157] ポリマー層は、さらに、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素粉末、炭素繊維、金属酸化物などの種々の充填剤を配合したものであってもよい。
- [0158] たとえば、燃料透過性をさらに低減させるために、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ノントロナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトなどのスメクタイト系の層状粘度鉱物や、雲母などの高アスペクト比を有する微小層状鉱物を添加してもよい。

- [0159] また、導電性を付与するために、導電性フィラーを添加してもよい。導電性フィラーとしては特に限定されず、たとえば金属、炭素などの導電性単体粉末または導電性単体繊維；酸化亜鉛などの導電性化合物の粉末；表面導電化処理粉末などがあげられる。導電性フィラーを配合する場合、熔融混練して予めペレットを作製することが好ましい。
- [0160] 導電性単体粉末または導電性単体繊維としては特に限定されず、たとえば銅、ニッケルなどの金属粉末；鉄、ステンレススチールなどの金属繊維；カーボンブラック、炭素繊維、特開平3-174018号公報などに記載の炭素フィブリルなどがあげられる。
- [0161] 表面導電化処理粉末は、ガラスビーズ、酸化チタンなどの非導電性粉末の表面に導電化処理を施して得られる粉末である。
- [0162] 表面導電化処理の方法としては特に限定されず、たとえば金属スパッタリング、無電解メッキなどがあげられる。
- [0163] 導電性フィラーのなかでもカーボンブラックは、経済性や静電荷蓄積防止の観点で有利であるので好適に用いられる。
- [0164] 導電性フィラーを配合してなるフッ素樹脂組成物の体積抵抗率は、 $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。より好ましい下限は、 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、より好ましい上限は、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。
- [0165] また、充填剤以外に、熱安定化剤、補強剤、紫外線吸収剤、顔料、その他任意の添加剤を配合してもよい。
- [0166] (積層体)
- フッ素ゴム層の厚みは限定されないが、たとえば、 $100 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。フッ素ゴム層の厚みの上限としては、たとえば、 $5000 \mu\text{m}$ である。
- [0167] ポリマー層の厚みは限定されないが、たとえば、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。ポリマー層の厚みの上限としては、たとえば、 $1000 \mu\text{m}$ である。
- [0168] 積層体におけるフッ素ゴム層とポリマー層との接着強度としては、好まし

くは $7 \text{ N} / \text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $11 \text{ N} / \text{cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $12 \text{ N} / \text{cm}$ 以上であり、特に好ましくは $15 \text{ N} / \text{cm}$ 以上である。接着強度が上記範囲にあると、ホースを特定の形状で架橋する際にズレが起こりにくい、衝撃が加わった際に剥がれが起こらないという利点がある。本開示の積層体は、上記構成を有することによって、接着強度を上記範囲にすることができる。

[0169] 接着強度は、積層体を幅 $10 \text{ mm} \times$ 長さ $40 \text{ mm} \times 3$ セットの短冊状に切断し、試料片を作成し、この試験片について、フッ素ゴム層とポリマー層との境界面の接着強度の影響を排除して、接着面のみの接着強度を測定するために、フッ素ゴム層とポリマー層との界面を一度ゆっくりと手で引っ張ることにより $2 \sim 3 \text{ mm}$ 掴みしろを増やしてから、オートグラフ（島津製作所社製 AGS-J 5 kN）を使用して、JIS-K-6256（加硫ゴムの接着試験方法）に記載の方法に準拠し、 25°C において $50 \text{ mm} / \text{分}$ の引張速度で剥離試験を行い、剥離モードを観測して測定する値である。

[0170] 本開示の積層体においては、フッ素ゴム層とポリマー層とが直接接着していることが好ましく、直接架橋接着していることがより好ましい。このような積層体は、未架橋のフッ素ゴム層とポリマー層とを積層した後、架橋処理することにより得られる。本開示の積層体は、架橋積層体であってよい。

[0171] 架橋処理は、従来公知のフッ素ゴム組成物の架橋方法と条件が採用できる。たとえば、未架橋の積層体を長時間架橋する方法、未架橋の積層体を比較的短時間で前処理としての熱処理を行い（架橋も生じている）、ついで長時間かけて架橋を行う方法がある。これらのうち、未架橋の積層体を比較的短時間で前処理としての熱処理を行い、ついで長時間かけて架橋を行う方法が、前処理でフッ素ゴム層とポリマー層との接着性が容易に得られ、また、前処理で既にフッ素ゴム層が架橋しており形状が安定化しているので、その後の架橋における積層体の保持方法をさまざまに選択することができるので好適である。

[0172] 架橋処理の条件は特に制限されるものではなく、通常の方法で行うことが

できるが、140～180℃で、2分～80分、スチーム、プレス、オーブン、エアース、赤外線、マイクロウェーブ、被鉛架橋などを用いて処理を行うことが好ましい。より好ましくは、150～170℃で、5～60分かけて行う。架橋処理を1次架橋と2次架橋に分けて行ってもよい。

[0173] 本開示の積層体は、たとえば、フッ素ゴムと、塩基性の多官能化合物と、ポリテトラフルオロエチレンとを混合してフッ素ゴム組成物を得る工程、上記フッ素ゴム組成物を成形して得られる未架橋フッ素ゴム層と、ポリマー層とを積層する工程、積層された未架橋フッ素ゴム層とポリマー層とを架橋処理する工程、を含む積層体の製造方法により、好適に製造することができる。上記の製造方法において、架橋処理の条件は上述したものと同一である。

[0174] フッ素ゴムと、塩基性の多官能化合物と、ポリテトラフルオロエチレンとの混合は、たとえば、フッ素ゴムと、塩基性の多官能化合物と、ポリテトラフルオロエチレンとを、一般に使用されているゴム混練り装置を用いて混練りすることにより、行うことができる。

ゴム混練り装置としては、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー、二軸押し出し機などを用いることができる。

混合は、フッ素ゴムと、塩基性の多官能化合物と、ポリテトラフルオロエチレンとに加え、必要に応じて、架橋剤、架橋助剤、共架橋剤、架橋促進剤、充填剤などのその他添加剤とともに混合するものであってよい。

混合の温度は、たとえば、20～200℃である。また、上記混合の時間は、たとえば、2～80分である。

[0175] 未架橋フッ素ゴム層とポリマー層の積層は、未架橋フッ素ゴム層とポリマー層を別々に成形した後に圧着などの手段で積層する方法、未架橋フッ素ゴム層とポリマー層とを同時に成形して積層する方法、未架橋フッ素ゴム層にポリマーを塗布してポリマー層を形成する方法のいずれでもよい。

[0176] 未架橋フッ素ゴム層とポリマー層とを別々に成形した後に圧着などの手段で積層する方法では、フッ素ゴム組成物およびポリマーの成形方法のそれぞれ単独での成形方法が採用できる。

[0177] 未架橋フッ素ゴム層は、フッ素ゴム組成物を加熱圧縮成形法、転写成形法、押出成形法、射出成形法、カレンダー成形法、塗装法などの方法を用いて、シート状、チューブ状などの各種形状に成形することにより、作製することができる。成形には通常用いられるポリマーの成形機、たとえば射出成形機、ブロー成形機、押出成形機、各種塗装装置などが使用でき、シート状、チューブ状など、各種形状の積層体を製造することが可能である。これらのうち、生産性が優れている点から、押出成形法が好ましい。

[0178] ポリマー層は、圧縮成形法、押出成形法、射出成形法、カレンダー成形法、塗装法（粉体塗装法を含む）などの方法を用いて、シート状、チューブ状などの各種形状に成形することにより、作製することができる。成形には通常用いられるポリマーの成形機、たとえば射出成形機、ブロー成形機、押出成形機、各種塗装装置などが使用でき、シート状、チューブ状など、各種形状の積層体を製造することが可能である。これらのうち、生産性が優れている点から、押出成形法が好ましい。

[0179] 未架橋フッ素ゴム層とポリマー層を同時に成形して積層する方法としては、未架橋フッ素ゴム層を形成するフッ素ゴム組成物、および、ポリマー層を形成するポリマーを用いて、多層圧縮成形法、多層転写成形法、多層押出成形法、多層射出成形法、ダブリング法などの方法により成形と同時に積層する方法があげられる。この方法では、未架橋成形体である未架橋フッ素ゴム層とポリマー層とを同時に積層できるため、未架橋フッ素ゴム層とポリマー層とを密着させる工程が特に必要ではなく、また、後の架橋工程において強固な接着を得るのに好適である。密着が不足している場合はラッピングなどの密着工程を行ってもよい。これらのうち、生産性が優れている点から、多層押出成形法が好ましい。

[0180] （積層体の積層構造）

本開示の積層体は、上述したフッ素ゴム層（以下、フッ素ゴム層（A）とすることがある）および上述したポリマー層（以下、ポリマー層（B）とすることがある）を備える。

- [0181] 本開示の積層体は、フッ素ゴム層（A）とポリマー層（B）の2層構造でもよいし、ポリマー層（B）の両側にフッ素ゴム層（A）が積層されたものであってもよいし、フッ素ゴム層（A）の両側にポリマー層（B）が積層されたものであってもよい。
- [0182] たとえば、フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）－フッ素ゴム層（A）またはポリマー層（B）－フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）といった3層構造でもよい。
- [0183] さらに、フッ素ゴム層（A）およびポリマー層（B）以外のポリマー層（C）が接着された3層以上の多層構造であってもよいし、フッ素ゴム層（A）およびポリマー層（B）以外のポリマー層（C）が接着された3層の多層構造の片側もしくは両側にポリマー層（D）を有していてもよい。ポリマー層（C）とポリマー層（D）は同じであってもよいし、異なってもよい。
- [0184] 本開示の積層体は、フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）－フッ素ゴム層（A）の3層構造の片側もしくは両側にポリマー層（C）を有してもよい。
- [0185] ポリマー層（C）、（D）としては、フッ素ゴム層（A）以外のゴム層（C1）または（D1）でもよい。ゴム層（C1）または（D1）としては、非フッ素ゴムから形成される非フッ素ゴム層（C1a）または（D1a）があげられる。非フッ素ゴムは、耐寒性が良好な点や、コスト面で優れていることから好ましい。非フッ素ゴム層（C1a）と非フッ素ゴム層（D1a）は同じ非フッ素ゴムから形成されたものでもよいし、異なる非フッ素ゴムから形成されたものでもよい。
- [0186] 本開示の積層体は、フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）－非フッ素ゴム層（C1a）の順に積層されているものであってもよい。
- [0187] 本開示の積層体は、非フッ素ゴム層（D1a）を含み、非フッ素ゴム層（D1a）－フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）－非フッ素ゴム層（C1a）の順、フッ素ゴム層（A）－ポリマー層（B）－非フッ素ゴム層（D1

a) ー非フッ素ゴム層 (C 1 a) の順、または、フッ素ゴム層 (A) ーポリマー層 (B) ー非フッ素ゴム層 (C 1 a) ー非フッ素ゴム層 (D 1 a) の順、に積層されているものであってもよい。

[0188] 非フッ素ゴムの具体例としては、たとえばアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) またはその水素化物 (HNBR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、クロロプレンゴム (CR)、ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR) などのジエン系ゴム、エチレンプロピレンターモノマー共重合体ゴム、シリコンゴム、ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、アクリル系ゴム、塩素化ポリエチレン (CPE)、アクリロニトリルブタジエンゴムと塩化ビニルのポリブレンド (PVC-NBR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、クロルスルホン化ポリエチレン (CSM) などがあげられる。また、これらの非フッ素ゴムおよびフッ素ゴムを任意の割合で混合したゴムもあげられる。

[0189] 非フッ素ゴムとしては、耐熱性、耐油性、耐候性、押出成形性が良好な点から、ジエン系のゴム、またはエピクロルヒドリンゴムであることが好ましい。より好ましくは、NBR、HNBRまたはエピクロルヒドリンゴムである。ゴム層 (C 1) は、NBR、HNBRまたはエピクロルヒドリンゴムからなることが好ましい。

[0190] また、ゴム層 (D 1) は耐候性、コストの点から、アクリロニトリルブタジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン (CPE)、アクリロニトリルブタジエンゴムと塩化ビニルのポリブレンド (PVC-NBR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、アクリル系ゴム、またはこれらの混合物からなることが好ましい。なお、ゴム層 (C 1)、(D 1) を形成する未架橋ゴム組成物中にも、架橋剤や、その他の配合剤を配合してもよい。

[0191] つぎに本開示の積層体の積層構造についてさらに詳細に説明する。

[0192] (1) フッ素ゴム層 (A) ーポリマー層 (B) の2層構造

基本構造であり、従来、ポリマー層 (B) とフッ素ゴム層 (A) を積層さ

せるには、層間（フッ素ゴム層－フッ素樹脂層）の接着が不十分なため、樹脂側において表面処理を施したり、別途接着剤を層間に塗布したり、テープ状のフィルムを巻き付けて固定したりなどと工程が複雑になりがちであったが、そのような複雑な工程を組まずに、架橋することにより架橋接着が起こり化学的に強固な接着が得られる。

[0193] （２）ゴム層－ポリマー層（Ｂ）－ゴム層の３層構造

フッ素ゴム層（Ａ）－ポリマー層（Ｂ）－フッ素ゴム層（Ａ）の３層構造、および、フッ素ゴム層（Ａ）－ポリマー層（Ｂ）－ゴム層（Ｃ１）の３層構造がある。

シール性が要求される場合、たとえば燃料配管などの接合部は、シール性保持のためにゴム層を両側に配置することが望ましい。内外層のゴム層は同じ種類であっても、違う種類であってもよい。

フッ素ゴム層（Ａ）－ポリマー層（Ｂ）－ゴム層（Ｃ１）の３層構造の場合、ゴム層（Ｃ１）は、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム、または、アクリロニトリルブタジエンゴムとアクリル系ゴムの混合物からなる層であることが好ましい。

また、燃料配管をフッ素ゴム層（Ａ）－ポリマー層（Ｂ）－ゴム層（Ｃ１）の３層構造とし、ゴム層（Ｃ１）としてフッ素ゴム層を設け、ゴム層（Ｃ１）を配管の内層にすることにより、耐薬品性、燃料低透過性が向上する。

[0194] （３）樹脂層－フッ素ゴム層（Ａ）－樹脂層の３層構造

ポリマー層（Ｂ）－フッ素ゴム層（Ａ）－ポリマー層（Ｂ）の３層構造が挙げられる。内外層の樹脂層は同じ種類であっても、違う種類であってもよい。

[0195] （４）ポリマー層（Ｂ）－フッ素ゴム層（Ａ）－ゴム層（Ｃ１）の３層構造

[0196] （５）４層構造以上

（２）～（４）の３層構造に加えて、さらに任意のフッ素ゴム層（Ａ）またはゴム層（Ｃ１）、ポリマー層（Ｂ）を目的に応じて積層してもよい。ま

た、金属箔などの層を設けてもよいし、フッ素ゴム層（A）とポリマー層（B）との層間以外には接着剤層を介在させてもよい。

[0197] またさらに、ポリマー層（C）と積層してライニング体とすることもできる。

[0198] なお、各層の厚さ、形状などは、使用目的、使用形態などによって適宜選定すればよい。

また、耐圧向上の目的で、補強糸などの補強層を適宜設けてもよい。

[0199] また、本開示は、フッ素ゴム、および、P T F Eを含有する押出成形品であって、P T F Eが押出成形品中で単一粒子の状態で分散している押出成形品にも関する。

[0200] 押出成形においては、金型を用いてフッ素ゴムの形状を規制しないことから、フッ素ゴムおよびP T F Eを含有する従来のフッ素ゴム組成物を押出成形により成形し、得られる押出物を架橋させると、架橋する際に押出物が収縮して、所望の形状を有する押出成形品が得られないことがあった。

[0201] 本開示の押出成形品は、P T F Eが押出成形品中で単一粒子の状態で分散していることから、フッ素ゴムを架橋させる際に押出成形品の収縮を抑制することができる。本開示の押出成形品は、架橋押出成形品であってよい。

[0202] また、本開示は、フッ素ゴム、および、P T F Eを含有する押出成形品であって、P T F Eの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である押出成形品にも関する。

[0203] 本開示の押出成形品は、P T F Eの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることから、フッ素ゴムを架橋させる際に押出成形品の収縮を抑制することができる。本開示の押出成形品は、架橋押出成形品であってよい。

[0204] 本開示の押出成形品に含まれるフッ素ゴムおよびP T F Eの好適な構成は、本開示の積層体が備えるフッ素ゴム層を形成するフッ素ゴムおよびP T F Eの構成と同様である。

[0205] 押出成形品におけるP T F Eの含有量としては、フッ素ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5～100質量部であり、より好ましくは10質量部以上であり、さらに好ましくは20質量部以上であり、より好ましくは

80質量部以下であり、さらに好ましくは60質量部以下であり、特に好ましくは45質量部以下である。

[0206] また、本開示の押出成形品は、フッ素ゴム、P T F Eおよび塩基性の多官能化合物を含有するフッ素ゴム組成物から形成されることも好ましい。押出成形品を形成するフッ素ゴム組成物の好適な構成は、本開示の積層体が備えるフッ素ゴム層を形成するフッ素ゴム組成物と同様である。

[0207] 本開示の押出成形品は、ポリマー（ただし、フッ素ゴムを除く）と積層して用いることができる。本開示は、上記の押出成形品から形成されるフッ素ゴム層と、ポリマー層とを備える押出積層体にも関する。

[0208] 本開示の押出成形品は、押出成形品と強固に接着させることができ、フッ素ゴムを架橋させる際に収縮しにくい。したがって、本開示の押出積層体は、フッ素ゴムおよびP T F Eを含有するフッ素ゴム組成物とポリマーとを共押出する多層押出成形法により、未架橋フッ素ゴム層（押出成形品）とポリマー層とを備える未架橋積層体を得た後、未架橋積層体を架橋処理することによって、高い生産性で好適に製造することができる。未架橋積層体を架橋処理する際にも、フッ素ゴム層が収縮しにくく、フッ素ゴム層とポリマー層との形状にずれが生じにくい。このことから、本開示の押出積層体は、共押出積層体（共押出架橋積層体）であることも好ましい。

[0209] 本開示の積層体および押出成形品は、燃料低透過性に優れるほか、耐熱性・耐油性・耐燃料油性・耐L L C性・耐スチーム性、耐侯性、耐オゾン性に優れており、また、苛酷な条件下での使用に充分耐えうるものであり、各種の用途に使用可能である。

[0210] たとえば、自動車用エンジンのエンジン本体、主運動系、動弁系、潤滑・冷却系、燃料系、吸気・排気系など、駆動系のトランスミッション系など、シャーシのステアリング系、ブレーキ系など、電装品の基本電装部品、制御系電装部品、装備電装部品などの、耐熱性・耐油性・耐燃料油性・耐L L C性・耐スチーム性が要求されるガスケットや非接触型および接触型のパッキン類（セルフシールパッキン、ピストンリング、割リング形パッキン、メカ

ニカルシール、オイルシールなど)などのシール、ベローズ、ダイヤフラム、ホース、チューブ、電線などとして好適な特性を備えている。

[0211] 具体的には、以下に列記する用途に使用可能である。

[0212] エンジン本体の、シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパンパッキン、一般ガスケットなどのガスケット、Ｏーリング、パッキン、タイミングベルトカバーガスケットなどのシール、コントロールホースなどのホース、エンジンマウントの防振ゴム、水素貯蔵システム内の高圧弁用シール材など。

[0213] 主運動系の、クランクシャフトシール、カムシャフトシールなどのシャフトシールなど。

[0214] 動弁系の、エンジンバルブのバルブステムシールなど。

[0215] 潤滑・冷却系の、エンジンオイルクーラーのエンジンオイルクーラーホース、オイルリターンホース、シールガスケットなどや、ラジエータ周辺のウォーターホース、バキュームポンプのバキュームポンプオイルホースなど。

[0216] 燃料系の、燃料ポンプのオイルシール、ダイヤフラム、バルブなど、フィルター（ネック）ホース、燃料供給ホース、燃料リターンホース、ベーパー（エバポ）ホースなどの燃料ホース、燃料タンクのインタンクホース、フィルターシール、タンクパッキン、インタンクフューエルポンプマウントなど、燃料配管チューブのチューブ本体やコネクターＯーリングなど、燃料噴射装置のインジェクタークッションリング、インジェクターシールリング、インジェクターＯーリング、プレッシャーレギュレーターダイヤフラム、チェックバルブ類など、キャブレターのニードルバルブ花弁、加速ポンプピストン、フランジガスケット、コントロールホースなど、複合空気制御装置（ＣＡＣ）のバルブシート、ダイヤフラムなど。中でも、燃料ホースおよび燃料タンクのインタンクホースとして好適である。

[0217] 吸気・排気系の、マニホールドの吸気マニホールドパッキン、排気マニホールドパッキンなど、ＥＧＲ（排気際循環）のダイヤフラム、コントロールホース、エミッションコントロールホースなど、ＢＰＴのダイヤフラムなど

、ＡＢバルブのアフターバーン防止バルブシートなど、スロットルのスロットルボディパッキン、ターボチャージャーのターボオイルホース（供給）、ターボオイルホース（リターン）、ターボエアホース、インタークーラーホース、タービンシャフトシールなど。

[0218] トランスミッション系の、トランスミッション関連のベアリングシール、オイルシール、Ｏーリング、パッキン、トルコンホースなど、ＡＴのミッションオイルホース、ＡＴＦホース、Ｏーリング、パッキン類など。

[0219] ステアリング系の、パワーステアリングオイルホースなど。

[0220] ブレーキ系の、オイルシール、Ｏーリング、パッキン、ブレーキオイルホースなど、マスターバックの大气弁、真空弁、ダイヤフラムなど、マスターシリンダーのピストンカップ（ゴムカップ）など、キャリパーシール、ブーツ類など。

[0221] 基本電装部品の、電線（ハーネス）の絶縁体やシースなど、ハーネス外装部品のチューブなど。

[0222] 制御系電装部品の、各種センサー線の被覆材料など。

[0223] 装備電装部品の、カーエアコンのＯーリング、パッキン、クーラーホース、外装品のワイパーブレードなど。

[0224] また自動車用以外では、たとえば、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐熱、耐スチーム、あるいは耐候用のパッキン、Ｏーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキン、Ｏーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブ、耐薬品用コーティング、ライニングに、化学処理分野におけるホースまたはガスケットに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキン、Ｏーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキン、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、ＯＡ機器、一般工業部品における同様のパッキン、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チュ

ーブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウエザーストリップ、P P C複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。たとえば、P T F Eダイヤフラムのバックアップゴム材は滑り性が悪いため、使用している間にすり減ったり、破れたりする問題があったが、本開示の積層体を用いることにより、この問題を改善でき、好適に使用できる。

[0225] また、食品ゴムシール材用途においては、従来ゴムシール材において着香性やゴムの欠片などが食品中に混入するトラブルがあるが、本開示の積層体を用いることにより、この問題を改善でき、好適に使用できる。医薬・ケミカル用途のゴムシール材溶剤を使用する配管のシール材としてゴム材料は溶剤に膨潤する問題があるが、本開示の積層体を用いることにより、樹脂を被覆する事で改善される。一般工業分野では、ゴム材料の強度、すべり性、耐薬品性、透過性を改善する目的において、たとえば、ゴムロール、オーリング、パッキン、シール材などに好適に用いることができる。特に、リチウムイオン電池のパッキン用途には耐薬品性とシールの両方を同時に維持できることから好適に使用できる。その他、低摩擦による摺動性が要求される用途においては、好適に使用できる。

[0226] また、医療用用途としては、薬栓、ボトルのキャップシール、缶シール、薬用テープ、薬用パッド、注射器シリンジパッキン、経皮吸収薬用基材、ほ乳びんなどの吸い口、医療用バッグ、カテーテル、輸液セット、混注管、キャップライナー、真空採血管のキャップ、シリンジ用ガスケット、輸液チューブ、医療機器のガスケット・キャップ、シリンジチップ、グロメット、採血管キャップ、キャップシール、バックリング、オーリング、シースイントロデューサー、ダイレーター、ガイディングシース、血液回路、人工心肺回路、ロータブレーター用チューブ、留置針、インフュージョンセット、輸液チューブ、閉鎖式輸液システム、輸液バッグ、血液バッグ、血液成分分離バッグ、血液成分分離バッグ用チューブ、人工血管、動脈カニューレ、ステント、内視鏡処置具保護チューブ、内視鏡スコープチューブ、内視鏡トップオー

バーチューブ、咽頭部通過用ガイドチューブ、冠動脈バイパス術用チューブ、イレウスチューブ、経皮経肝胆道ドレナージ術用チューブ、電気メス外装チューブ、超音波メス外装チューブ、剥離鉗子外装チューブ、細胞培養用バッグなどが挙げられる。

[0227] また、本開示の積層体が適用できるオフショア用成形品としては、海底油田用チューブ若しくはホース（インジェクションチューブ、原油移送チューブ含む）が挙げられる。

[0228] これらの中でも、特に積層体および押出成形品は、チューブまたはホースとして好適に用いられる。すなわち、積層体および押出成形品は、チューブまたはホースであることが好ましい。チューブまたはホースの中でも、耐熱性、燃料低透過性の点で自動車用の燃料配管チューブまたはホースとして好適に利用できる。

[0229] 積層構造を有するチューブまたはホースは、多層押出成形法により製造することが、高い生産性で製造できることから好ましい。本開示のチューブまたはホースは、多層押出成形法により製造する場合であっても、フッ素ゴムを架橋させる際にフッ素ゴム層の収縮が生じにくく、フッ素ゴム層とポリマー層との十分な接着強度が得られる。

[0230] また、単層のチューブまたはホースについても、押出成形法により製造することが、高い生産性で製造できることから好ましい。本開示のチューブまたはホースは、押出成形法により製造する場合であっても、フッ素ゴムを架橋させる際にフッ素ゴム層の収縮が生じにくい。

[0231] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0232] つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0233] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0234] < P T F E の平均粒径 >

レーザー回折式粒度分布測定装置（日本レーザー社製）を用い、カスケードは使用せず、圧力 0. 1 M P a、測定時間 3 秒で粒度分布を測定し、得られた粒度分布積算の 5 0 % に対応する値を平均粒径とした。

[0235] < P T F E の比表面積 >

B E T 法により、表面分析計（商品名：B E L S O R P - m i n i l l、マイクロトラック・ベル社製）を用いて測定した。尚、キャリアガスとして、窒素 3 0 %、ヘリウム 7 0 % の混合ガスを用い、冷却は液体窒素を用いて行った。

[0236] < P T F E の融点 >

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量測定機 R D C 2 2 0（D S C）を用い、事前に標準サンプルとして、インジウム、鉛を用いて温度校正した上で、P T F E 粉末約 3 m g をアルミ製パン（クランプ容器）に入れ、2 0 0 m l / 分のエアーク流下で、2 5 0 ~ 3 8 0 ° C の温度領域を 1 0 ° C / 分で昇温させて示差走査熱量測定を行い、上記領域における融解熱量の極小点を融点とした。

[0237] < P T F E の溶融粘度 >

A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）および 2 φ - 8 L のダイを用い、予め 3 8 0 ° C で 5 分間加熱しておいた 2 g の試料を 0. 7 M P a の荷重にて上記温度に保って測定を行った。

[0238] < P T F E の灼熱減量 >

熱風循環式電気炉中で、P T F E を 3 0 0 ° C で 2 時間加熱して、加熱前の試料の質量に対する加熱後の試料の減量の割合を算出した。

[0239] < C T F E / T F E / P P V E 共重合体の組成 >

^{19}F - N M R 分析により測定した。

[0240] < C T F E / T F E / P P V E 共重合体のメルトフローレート (M F R) >

C T F E / T F E / P P V E 共重合体の M F R は、メルトインデクサー（東洋精機製作所社製）を用い、2 9 7 ° C、5 k g 加重下で直径 2 m m、長さ

8 mmのノズルから単位時間（10分間）に流出するポリマーの重量（g）を測定した。

[0241] <燃料透過係数>

CTFE／TFE／PPVE共重合体のペレットを、直径120 mmの金型に入れ、300℃に加熱したプレス機にセットし、約2.9 MPaの圧力で熔融プレスして、厚さ0.12 mmのシートを得た。得られたシートを、直径45 mm、厚み120 μmのシートに加工した。CE10（イソオクタンとトルエンとの容量比50：50の混合物にエタノール10容量％を混合した燃料）を18 mL投入した内径40 mmφ、高さ20 mmのSUS316製の透過係数測定用カップに得られたシートを組み入れ、60℃における質量変化を1000時間まで測定した。時間あたりの質量変化（測定初期における質量変化が一定の部分）、接液部のシートの表面積およびシートの厚さから燃料透過係数（ $\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 / \text{day}$ ）を算出した。

[0242] <積層体の接着強度>

得られた積層体を幅10 mm×長さ40 mm×3セットの短冊状に切断し、フッ素樹脂シートを剥がして掴みしろとした試験片を作成した。この試験片について、フッ素ゴム層とフッ素樹脂層との境界面の接着強度を含まず、接着面のみの接着強度を測定するために、フッ素ゴム層とフッ素樹脂層の界面を一度ゆっくりと手で引っ張ることにより2～3 mm掴みしろを増やしてから、オートグラフ（島津製作所社製 AGS-J 5 kN）を使用して、JIS K-6256（加硫ゴムの接着試験方法）に記載の方法に準拠し、25℃において50 mm/minの引張速度で剥離試験を行い、接着強度を測定し、得られたN=3のデータの平均値を算出した。

[0243] <フッ素ゴム層の収縮率>

実施例および比較例で作製したフッ素ゴムシートを押出し方向に対して、幅70 mm×長さ40 mmに切断し、得られた試験片を、電気炉加熱により、170℃で30分間架橋させた。架橋後の試験片の長さを測定して、次式により収縮率を算出した。

収縮率 (%) = (架橋前の試験片の長さ - 架橋後の試験片の長さ) /
(架橋前の試験片の長さ)

[0244] 実施例および比較例

(フッ素樹脂シートの作製)

以下の物性を有する CTFE / TFE / PPVE 共重合体を、280℃で
10分プレスすることによって、フッ素樹脂シート（厚み0.12mm）を
作製した。

CTFE / TFE / PPVE = 21.3 / 76.3 / 2.4 (モル%)
)

MFR = 29.2 g / 10分

燃料透過係数 = 0.4 g · mm / m² / day

[0245] (フッ素ゴムシート（フッ素ゴム組成物）の作製)

フッ素ゴム組成物の作製に用いた材料の詳細を以下に示す。

[0246] フッ素ゴム：ダイエル G902、ダイキン工業社製

カーボンブラック：Thermax N-990、カンカーブ社製

架橋助剤：トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、日本化成社製

架橋剤：パーオキサイド架橋剤、パーヘキサ25B、日油社製

塩基性多官能化合物：N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサ
メチレンジアミン（V-3）、ダイキン工業社製

ホスフィン：クロロジフェニルホスフィン、東京化成工業社製

シリカ：SidiSTAR R300、エルケム社製

[0247]

[表1]

表1

	平均粒径 μm	比表面積 m^2/g	融点 $^{\circ}\text{C}$	溶融粘度 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	灼熱減量 $\text{wt}\%$
PTFE(A)	5.5	9.9	327	24000	0.082
PTFE(B)	5.6	13.6	327	32000	0.097
PTFE(C)	3.4	8.5	329	35700	0.153
PTFE(D)	7.2	9.3	327	26400	0.032
PTFE(E)	10.2	5.1	327	2208	0.315
PTFE(F)	7.7	1.6	327	139	0.342
PTFE(G)	4.2	1.5	320	100未満	1.332
PTFE(H)	10.8	2.4	331	11640	0.097

[0248] (フッ素ゴム組成物(フッ素ゴムシート)の作製)

表2に示す材料を、8インチオープンロールを用いて混練することにより、約2mmの厚みのシート状のフッ素ゴム組成物(フッ素ゴムシート)を得た。

[0249] また、フッ素ゴム組成物に対して、MDR(型番:MDR2000、Alpha Technologies社製)を用いて、170℃にて最大トルク値(MH)と最少トルク値(ML)を測定し、誘導時間(T10)および最適加硫時間(T90)を求めた。測定結果を表2に示す。T10は、 $\{(MH) - (ML)\} \times 0.1 + ML$ となる時間であり、T90は、 $\{(MH) - (ML)\} \times 0.9 + ML$ となる時間であり、MHおよびMLは、JIS K 6300-2に準じて測定した値である。

[0250] (積層体の製造)

厚み約2mmのフッ素ゴムシートと、厚み約0.12mmのフッ素樹脂シートを重ね合わせ、片方の端部に幅約50mmのフッ素樹脂フィルム(厚さ10 μm)を両シートの間に挟んだ後、170℃で30分間プレスすることにより、シート状の積層体を得た。結果を表2に示す。

[0251]

[表2]

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
フッ素ゴム組成物の成分(質量部)													
フッ素ゴム	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
カーボンブラック	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
架橋助剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
架橋剤	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5
PTFE(A)	30.0												
PTFE(B)		30.0											
PTFE(C)			30.0										
PTFE(D)				30.0									
PTFE(E)						30.0							
PTFE(F)							30.0			20.0	30.0	30.0	45.0
PTFE(G)								30.0					
PTFE(H)									30.0				
塩基性多官能化合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ホスフィン	0.25	0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25	0.25			0.50	0.50
シリカ										20.0	20.0		
合計	157.8	157.8	157.8	157.8	128.0	157.8	157.8	157.8	157.8	167.5	178.0	158.0	173.0
フッ素ゴム組成物の架橋特性													
ML(N)	1	2	2	2	2.0	0.4	0.4	0.3	0.4	1	1	1	2
MH(N)	25	24	27	26	39	22	24	29	26	38	38	21	48
T10(min)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
T90(min)	4	4	3	4	3	3	4	4	4	7	5	4	2
積層体の特性													
接着強度(N/cm)	20	26	24	28	6	15	16	15	15	19	22	23	18
フッ素ゴム層の特性													
収縮率(%)	49	50	46	50	0	3	2	1	17	0	1	3	1

[0252] 図1Aは、実施例2で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真である。図1Bは、実施例2で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真に、炭素元素およびフッ素元素の元素マッピング画像を重ねた画像である。図2Aは、比較例1で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真である。図2Bは、比較例1で作製したフッ素ゴムシートの断面の電子顕微鏡写真に、炭素元素およびフッ素元素の元素マッピング画像を重ねた画像である。

[0253] フッ素ゴム層中のPTFEの分散状態を確認する方法に、特に制限はないが、本開示の実施例および比較例においては、炭素元素およびフッ素元素の元素マッピング画像（図1Bおよび図2B）を参考にしながら、電子顕微鏡写真に写るPTFEの断面を特定し、断面を観察することによりPTFEの分散状態を確認した。PTFEの炭素元素の含有割合は、実施例および比較例で用いたフッ素ゴムの炭素元素の含有割合よりも低く、PTFEのフッ素元素の含有割合は、実施例および比較例で用いたフッ素ゴムのフッ素元素の含有割合よりも高いため、元素マッピング画像において、炭素元素が他の領域よりも少なく分布しており、フッ素元素が他の領域よりも多く分布している領域を、フッ素ゴム層中に分散したPTFEの断面として特定できる。電子顕微鏡写真および元素マッピング画像の取得には、エネルギー分散型X線分析装置（EDS）を備える走査型電子顕微鏡SU8020（日立ハイテクノロジー社製）を用いた。

[0254] 図1Aおよび図1Bの電子顕微鏡写真が示すように、実施例2で作製したフッ素ゴムシートには、フッ素ゴム中に分散したPTFE10が含まれており、PTFE10の断面を観察した場合に、単一の粒子であることが分かる。図2Aおよび図2Bの電子顕微鏡写真が示すように、比較例1で作製したフッ素ゴムシートにも、実施例2で作製したフッ素ゴムシートと同様に、フッ素ゴム中に分散したPTFE20が観察される。しかしながら、フッ素ゴム中のPTFE20の断面を観察すると、お互いに細長い枝を介して結合している多数の微小粒子が確認できる。そして、フッ素ゴム中に単一粒子の状

態で P T F E 1 0 が分散している実施例 2 のフッ素ゴムシートは、フッ素ゴム中に多数の微小粒子が一つの塊を形成するように P T F E 2 0 が分散している比較例 1 のフッ素ゴムシートと比較して、架橋の際のフッ素ゴムシートの収縮率が非常に低いことが分かる。

さらに、実施例 2 以外の実施例においても、実施例 2 と同様に、フッ素ゴム中に単一粒子の状態で P T F E が分散していることが確認された。各実施例のフッ素ゴムシートは、各比較例のフッ素ゴムシートと比較して、架橋の際のフッ素ゴムシートの収縮率が非常に低いことが分かる。

[0255] 以上の結果から、フッ素ゴム層中で単一粒子の状態で P T F E を分散させることによって、ポリマー層とフッ素ゴム層とが十分な接着強度で接着しており、なおかつ、フッ素ゴムを架橋させる際のフッ素ゴム層の収縮を抑制することができる積層体を提供できることが分かる。

また、以上の結果から、フッ素ゴム層中で単一粒子の状態で P T F E を分散させることによって、架橋させる際の収縮を抑制することができる押出成形品を提供できることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素ゴム層とポリマー層とを備える積層体であって、
 前記フッ素ゴム層が、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、
 ポリテトラフルオロエチレンを含有するフッ素ゴム組成物から形成
 されており、
 前記ポリテトラフルオロエチレンが、前記フッ素ゴム層中で単一粒
 子の状態で分散している積層体。
- [請求項2] フッ素ゴム層とポリマー層とを備える積層体であって、
 前記フッ素ゴム層が、フッ素ゴム、塩基性の多官能化合物、および、
 ポリテトラフルオロエチレンを含有するフッ素ゴム組成物から形成
 されており、
 前記ポリテトラフルオロエチレンの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であ
 る積層体。
- [請求項3] 前記ポリテトラフルオロエチレンの 380°C における溶融粘度が、
 $1 \times 10^1 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 または 2 に記載の積
 層体。
- [請求項4] 前記フッ素ゴム組成物が、さらに、パーオキサイド架橋剤を含有す
 る請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記ポリマー層が、フッ素樹脂を含有する請求項 1 ～ 4 のいずれか
 に記載の積層体。
- [請求項6] 前記フッ素樹脂の燃料透過係数が $2.0 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2/\text{day}$ 以
 下である請求項 5 に記載の積層体。
- [請求項7] 前記フッ素ゴム層と前記ポリマー層とが直接接着している請求項 1
 ～ 6 のいずれかに記載の積層体。
- [請求項8] チューブまたはホースである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層
 体。
- [請求項9] フッ素ゴム、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有する押出
 成形品であって、前記ポリテトラフルオロエチレンが前記押出成形品

中で単一粒子の状態で分散している押出成形品。

[請求項10] フッ素ゴム、および、ポリテトラフルオロエチレンを含有する押出成形品であって、前記ポリテトラフルオロエチレンの比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である押出成形品。

[請求項11] 前記ポリテトラフルオロエチレンの 380°C における溶融粘度が、 $1 \times 10^1 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項9または10に記載の押出成形品。

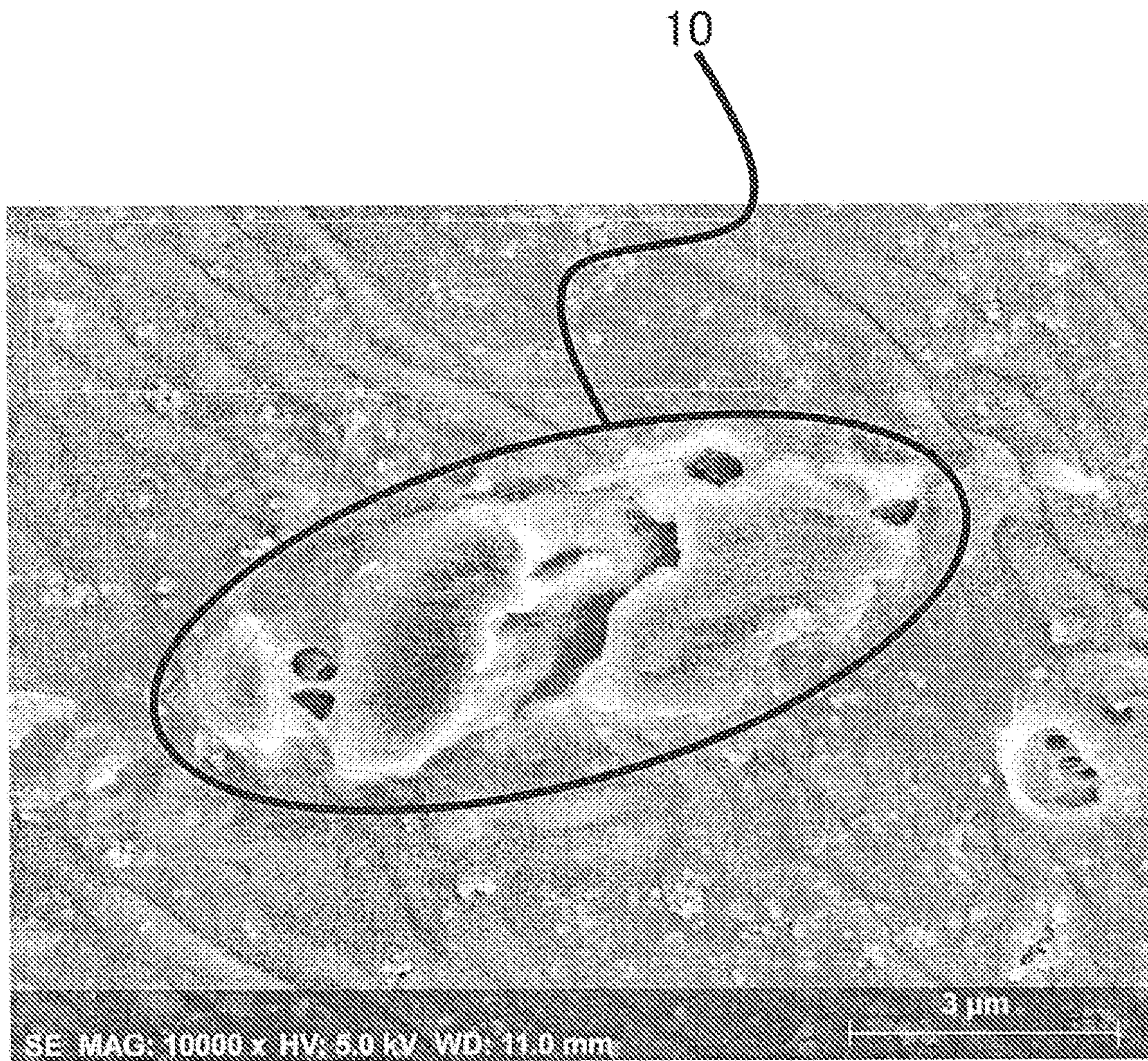
[請求項12] 前記フッ素ゴム、前記ポリテトラフルオロエチレンおよび塩基性の多官能化合物を含有するフッ素ゴム組成物から形成される請求項9～11のいずれかに記載の押出成形品。

[請求項13] 前記フッ素ゴム組成物が、さらに、パーオキサイド架橋剤を含有する請求項12に記載の押出成形品。

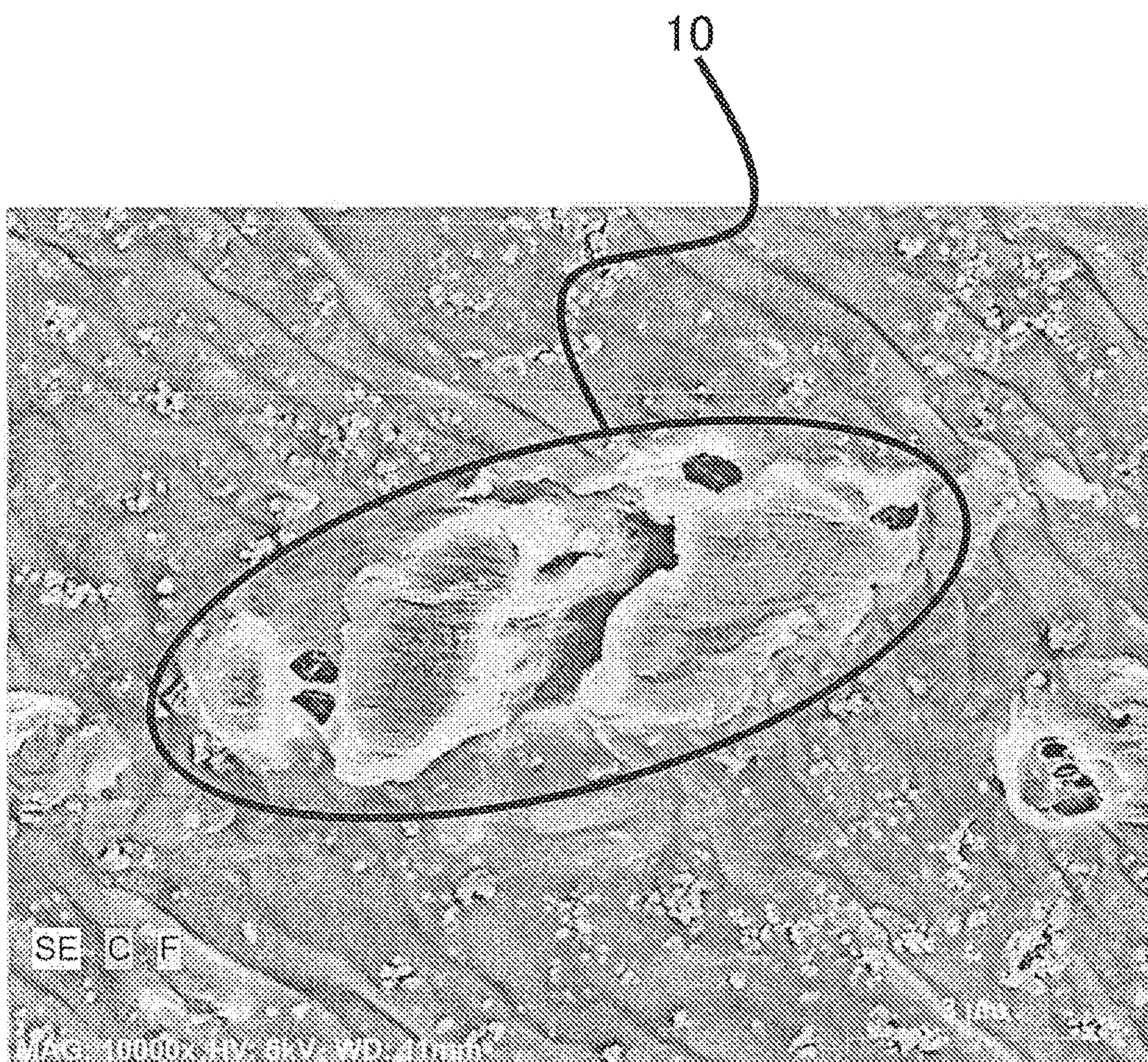
[請求項14] チューブまたはホースである請求項9～13のいずれかに記載の押出成形品。

[請求項15] 請求項9～14のいずれかに記載の押出成形品から形成されるフッ素ゴム層と、ポリマー層とを備える押出積層体。

[図1A]

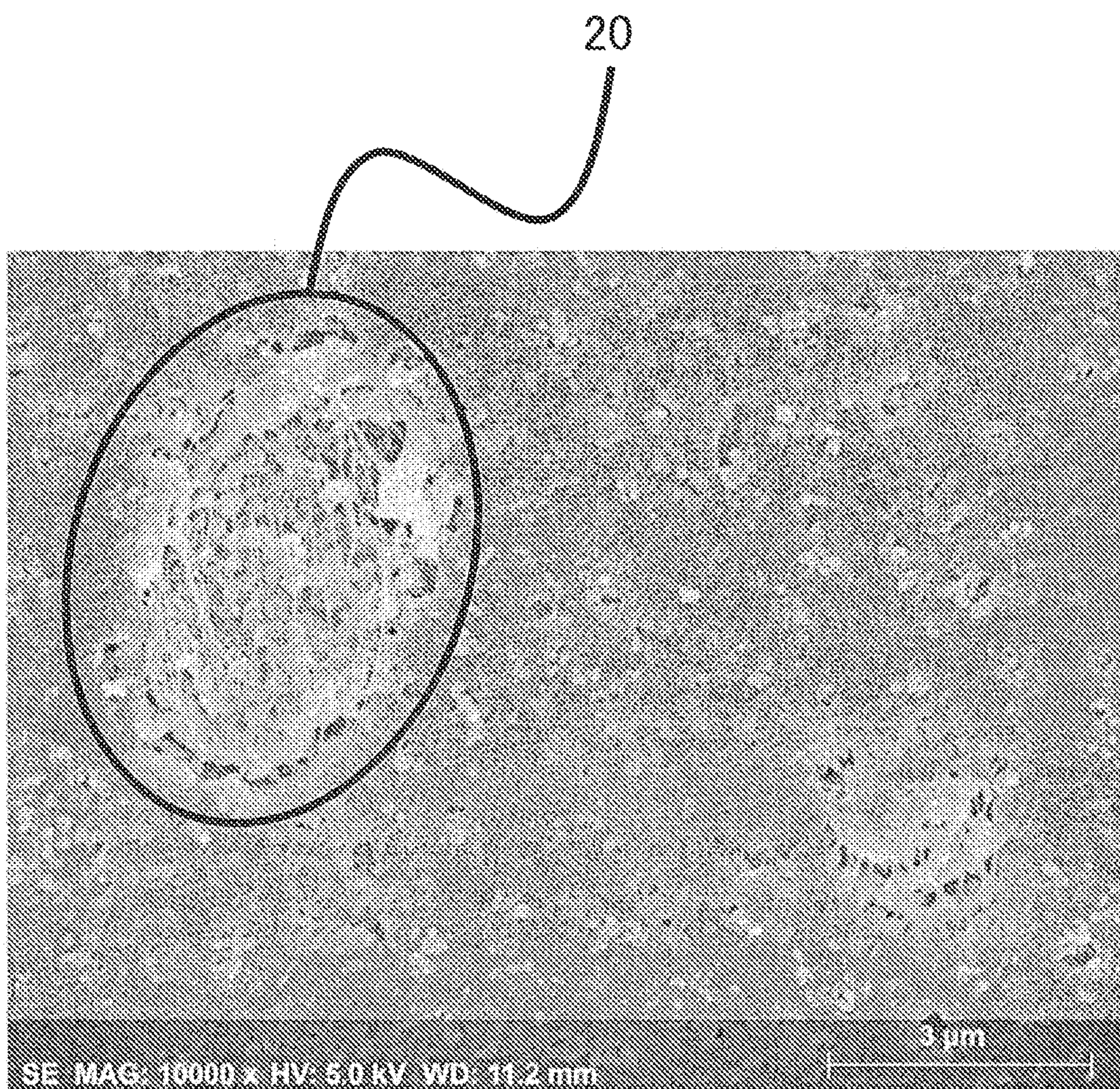
図1A

[図1B]

図1B

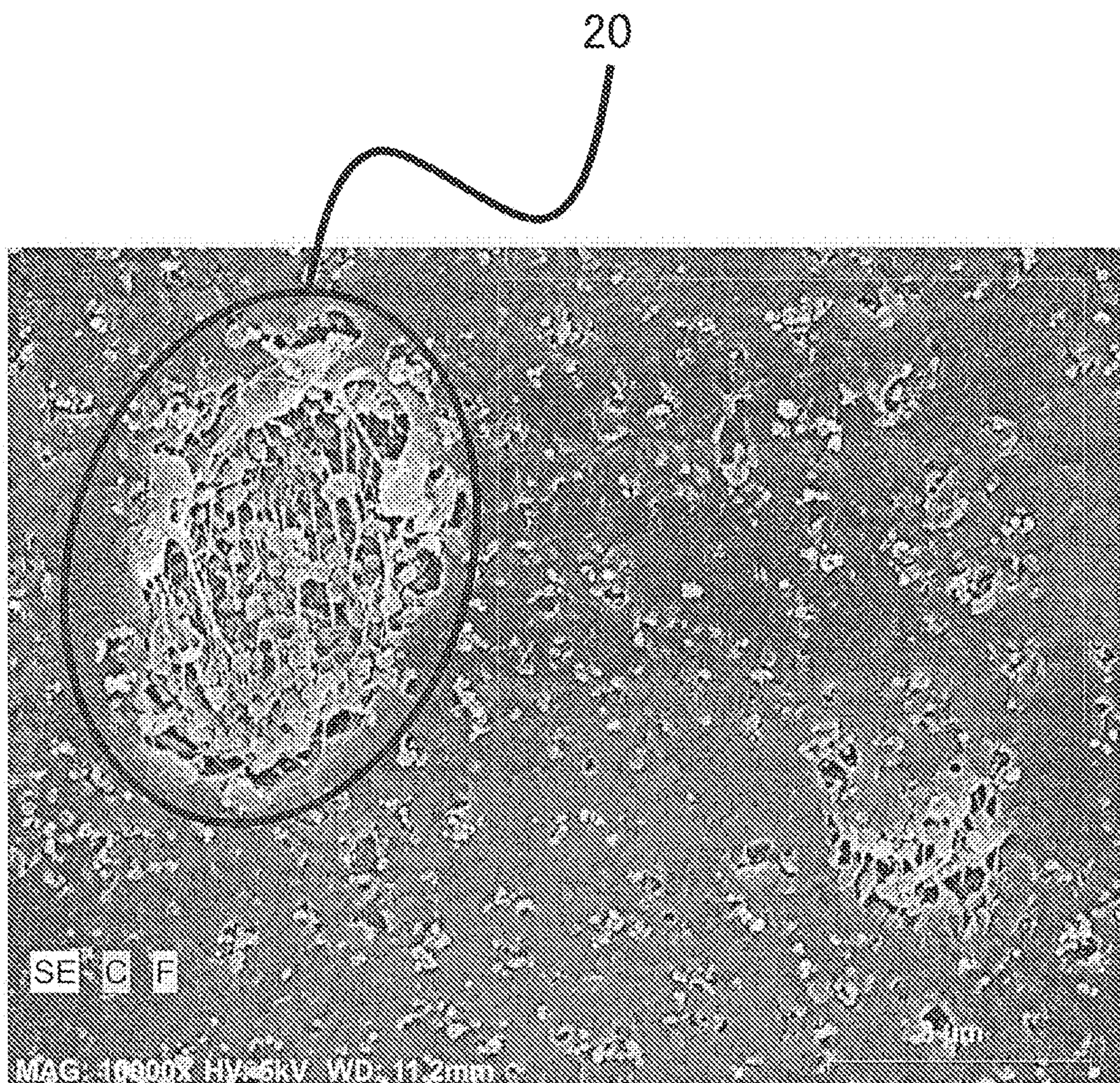
[図2A]

図2A



[図2B]

図2B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/039986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B 25/08(2006.01)i; B32B 27/26(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 1/08(2006.01)i; F16L 11/04(2006.01)i FI: B32B25/08; B32B1/08 B; B32B27/30 D; B32B27/26; F16L11/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B25/08; B32B27/26; B32B27/30; B32B1/08; F16L1/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 2018/123448 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims, paragraphs [0008], [0051]-[0059], [0096], [0156]-[0160], [0194], [0196]-[0214], examples	1-15												
A	JP 2015-214145 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 December 2015 (2015-12-03) claims, examples, entire text	1-15												
A	JP 2010-280103 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 December 2010 (2010-12-16) claims, examples, entire text	1-15												
A	JP 09-157616 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 June 1997 (1997-06-17) claims, examples, entire text	1-15												
A	JP 2002-054768 A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 20 February 2002 (2002-02-20) claims, examples, entire text	1-15												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
<table><tr><td>* Special categories of cited documents:</td><td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td></tr><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td></tr><tr><td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td></td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 08 December 2020 (08.12.2020)		Date of mailing of the international search report 22 December 2020 (22.12.2020)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/039986

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/123448 A1	05 Jul. 2018	US 2019/0344545 A1 claims, paragraphs [0008], [0063]- [0074], [0105], [0178]-[0182], [0223], [0225]- [0252], examples EP 3543007 A1 KR 10-2019-0082889 A CN 110087878 A	
JP 2015-214145 A	03 Dec. 2015	US 2017/0043560 A1 claims, examples WO 2015/163212 A1 EP 3135485 A1 CN 106232354 A KR 10-2016-0145679 A (Family: none)	
JP 2010-280103 A	16 Dec. 2010	JP 2004-256820 A	
JP 09-157616 A	17 Jun. 1997	US 2003/0194564 A1 claims, examples JP 2005-170049 A JP 3674044 B2 WO 1997/021779 A1 EP 866108 A1 EP 1110713 A2 CN 1203620 A KR 10-0484040 B1	
JP 2002-054768 A	20 Feb. 2002	US 2002/0006491 A1 claims, examples EP 1160496 A1	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/039986
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 25/08(2006.01)i; B32B 27/26(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 1/08(2006.01)i; F16L 11/04(2006.01)i FI: B32B25/08; B32B1/08 B; B32B27/30 D; B32B27/26; F16L11/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B25/08; B32B27/26; B32B27/30; B32B1/08; F16L11/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2018/123448 A1（ダイキン工業株式会社）05.07.2018（2018 - 07 - 05） 特許請求の範囲、[0008]、[0051] - [0059]、[0096]、 [0156] - [0160]、[0194]、[0196] - [0214]、実 施例	1-15
A	JP 2015-214145 A（ダイキン工業株式会社）03.12.2015（2015 - 12 - 03） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-15
A	JP 2010-280103 A（ダイキン工業株式会社）16.12.2010（2010 - 12 - 16） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-15
A	JP 09-157616 A（ダイキン工業株式会社）17.06.1997（1997 - 06 - 17） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-15
A	JP 2002-054768 A（東海ゴム工業株式会社）20.02.2002（2002 - 02 - 20） 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-15
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 08.12.2020		国際調査報告の発送日 22.12.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大▲わき▼ 弘子 4S 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/123448	A1	05.07.2018	US 2019/0344545 A1 Claims、[0008]、 [0063]－[0074]、[0105]、[0178]－[0182]、 [0223]、[0225]－[0252]、 Examples EP 3543007 A1 KR 10-2019-0082889 A CN 110087878 A	
JP	2015-214145	A	03.12.2015	US 2017/0043560 A1 Claims , Examples WO 2015/163212 A1 EP 3135485 A1 CN 106232354 A KR 10-2016-0145679 A	
JP	2010-280103	A	16.12.2010	(ファミリーなし)	
JP	09-157616	A	17.06.1997	JP 2004-256820 A US 2003/0194564 A1 Claims , Examples JP 2005-170049 A JP 3674044 B2 WO 1997/021779 A1 EP 866108 A1 EP 1110713 A2 CN 1203620 A KR 10-0484040 B1	
JP	2002-054768	A	20.02.2002	US 2002/0006491 A1 Claims, Examples EP 1160496 A1	