

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/204079 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 25/14 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/015044

(22) 国際出願日: 2020年4月1日(01.04.2020)

(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 2019-072276 2019年4月4日(04.04.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 八木 啓介 (YAGI Keisuke); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A
G C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ,
外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 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, 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, JO, JP, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER BODY, AND MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法および積層体

(57) Abstract: The present invention provides: a multilayer body which has excellent alkali resistance and excellent interlayer adhesion at high temperatures; and a method for producing a multilayer body. A method for producing a multilayer body, wherein a multilayer material having a layer of a first composition that contains a copolymer having a fluorine atom and a layer of a second composition that contains a non-fluorine polymer is prepared, and the first composition and the second composition are subsequently reacted with each other, thereby producing a multilayer body that has a first crosslinked layer that is produced from the first composition and a second crosslinked layer that is composed of a crosslinked product of the second composition. With respect to this method for producing a multilayer body, the absolute value of the difference between the SP value of the first composition and the SP value of the second composition is $0-3.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

(57) 要約: 耐アルカリ性および高温下における層間接着性に優れる積層体、および積層体の製造方法の提供。フッ素原子を有する共重合体を含む第1の組成物の層と、非フッ素重合体を含む第2の組成物の層とを有する積層物を製造し、次いで、第1の組成物および第2の組成物を反応させて、第1の組成物から製造される第1の架橋層と第2の組成物の架橋物からなる第2の架橋層とを有する積層体を製造する方法であり、前記第1の組成物のSP値と前記第2の組成物のSP値の差の絶対値が $0-3.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である、積層体の製造方法。

WO 2020/204079 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体の製造方法および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法および積層体に関する。

背景技術

[0002] フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐候性等に優れるため、汎用ゴムを適用できない過酷な環境下での用途に適している。

フッ素ゴムとしては、例えば、フッ化ビニリデンに基づく単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位とを有する共重合体の架橋物（FKM）、テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体の架橋物（FEPM）、テトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体の架橋物（FFKM）等が知られている。

[0003] 一般にフッ素ゴムは高価であるため、フッ素ゴムと非フッ素ゴムとを積層した積層体が提案されている（特許文献1）。特許文献1は、フッ素ゴムとトリアジンチオール第4級アンモニウム塩誘導体とからなる加硫性ゴム組成物と、フッ素ゴム以外の加硫性ゴム組成物とを加硫接着したゴム積層体を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-320453号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の実施例に記載のゴム積層体は、FKMとフッ素以外のゴムとのゴム積層体であり、耐アルカリ性が不十分である。そのため、特許文献1の実施例に記載のゴム積層体は、自動車用の燃料用ゴムホース等の高アルカリ下の使用環境での用途に適していない。

[0006] 一般に F E P M、F F K M 等のフッ素ゴムは、耐アルカリ性に優れる。ところが、本発明者は、耐アルカリ性を向上させるために、F E P M または F F K M と非フッ素ゴムとを積層した積層体は、各層の間の接着性、すなわち層間接着性が低下し、150℃程度の高温下で各層の界面ではなく離が生じる場合があることを知見した。

[0007] 本発明は、耐アルカリ性および高温下における層間接着性に優れる積層体の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体またはテトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含む第1の組成物の層と、非フッ素重合体と架橋剤とを含む第2の組成物の層とを有する積層物を製造し、次いで、

前記第1の組成物および前記第2の組成物を反応させて、前記第1の組成物から製造される第1の架橋層と前記第2の組成物から製造される第2の架橋層とを有する積層体を製造する方法であり、

前記第1の組成物の S P 値と前記第2の組成物の S P 値の差の絶対値が $0 \sim 3.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ である、積層体の製造方法。

[2] 前記第2の組成物が架橋助剤をさらに含む、[1] に記載の積層体の製造方法。

[3] 前記第1の組成物に含まれる含フッ素重合体の S P 値と前記第2の組成物に含まれる非フッ素重合体の S P 値の差の絶対値が $0 \sim 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ である、[1] または [2] に記載の積層体の製造方法。

[4] 前記第1の組成物の下式3で示される架橋度と前記第2の組成物の下式3で示される架橋度との差の絶対値が、 $0 \sim 200$ である、[1] ～ [3] のいずれかに記載の積層体の製造方法。

$$\text{架橋度} = \text{MH} - \text{ML} \quad \cdots \text{式3}$$

式3中、MHは、ゴム加工解析装置で架橋試験を行ったときの、トルクの最大値であり、MLはトルクの最小値である。

[5] 前記第1の組成物および前記第2の組成物における架橋剤が、いずれも有機過酸化物である、[1]～[4]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[6] 前記第1の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体が、ヨウ素原子をさらに有する、[1]～[5]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[7] 前記第1の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体が、ヨウ素原子をさらに有する、[1]～[6]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[8] 前記第1の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体が、二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位をさらに有する、[1]～[7]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[9] 前記第1の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体が、二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位をさらに有する、[1]～[8]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[10] 前記二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位が下記式4で表される化合物である、[8]または[9]に記載の積層体の製造方法。



式4中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基であり、 R^4 は、炭素原子数1～25のアルキレン基、炭素原子数1～25のアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する

基、炭素原子数 1 ～ 25 のフルオロアルキレン基、炭素原子数 1 ～ 25 のフルオロアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する基、または酸素原子である。

[11] テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体またはテトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含む第 1 の組成物からなる第 1 の架橋層と、非フッ素重合体と架橋剤とを含む第 2 の組成物からなる第 2 の架橋層とを有し、

前記第 1 の組成物の S P 値と前記第 2 の組成物の S P 値の差の絶対値が $0 \sim 3.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である積層体。

[12] [11] に記載の積層体を使用したゴムホース。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐アルカリ性および高温下における層間接着性に優れる積層体が得られる。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書における以下の用語の意味は以下の通りである。

「単量体」とは、重合性不飽和結合を有する化合物を意味する。重合性不飽和結合としては、炭素原子間の二重結合、三重結合が例示される。

「単量体に基づく単位」とは、単量体 1 分子が重合することで直接形成される原子団と、該原子団の一部を化学変換することで得られる原子団との総称である。「単量体に基づく単位」を「単量体単位」とも記す。具体的な単量体に基づく単位は、具体的な単量体の名称または略称に「単位」を付して記載することもある。例えば、テトラフルオロエチレンを「TFE」と略称し、テトラフルオロエチレンに基づく単位を「TFE 単位」とも記す。

「貯蔵せん断弾性率 G' 」は、ASTM D5289 および D6204 に従い、温度 100℃、振幅 0.5 度、振動数 50 回／分で測定される値である。

「エーテル性酸素原子」とは、炭素－炭素原子間に 1 個存在する酸素原子である。

「ゴム」とは、J I S K 6 2 0 0 (2 0 0 8) により定義される性質を示すゴムを意味し、「樹脂」とは区別される。

[0011] <積層体の製造方法>

本発明の積層体の製造方法は、後述する第 1 の組成物の層と、後述する第 2 の組成物の層とを有する積層物を製造し、次いで、第 1 の組成物と第 2 の組成物とを反応させて、第 1 の架橋層と第 2 の架橋層とを有する積層体を製造する方法である。ここで、第 1 の架橋層は第 1 の組成物から製造された架橋層であり、第 2 の架橋層は第 2 の組成物から製造された架橋層である。

[0012] 本発明の積層体の製造方法においては、第 1 の組成物が後述する T F E 単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体（以下、共重合体 1 とも記す。）または T F E 単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、P A V E とも記す。）に基づく単位を有する共重合体（以下、共重合体 2 とも記す。）からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含み、第 2 の組成物が後述する非フッ素重合体と架橋剤とを含み、架橋助剤を任意で含む。

また、第 1 の組成物の S P 値と第 2 の組成物の S P 値の差の絶対値が $0 \sim 3.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ である。

[0013] 第 1 の組成物の S P 値と第 2 の組成物の S P 値の差の絶対値は $3.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、 $2.5 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $2.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $1.8 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがさらに好ましい。第 1 の組成物の S P 値と第 2 の組成物の S P 値の差の絶対値は $3.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ 以下であると、第 1 の組成物の層と第 2 の組成物の層を積層して積層物を得たときに、第 1 の組成物の層と第 2 の組成物の層とを有する積層物の界面において第 1 の組成物と第 2 の組成物が一部相溶すると考えられ、さらにその積層物を反応させると、第 1 の組成物中の含フッ素重合体と第 2 の組成物中の非フッ素重合体

が一次結合を形成しやすいため、本発明の積層体の第1の架橋層と第2の架橋層との層間接着性がさらに優れると考えられる。

なお、SP値の差の絶対値の最小値は0である。

[0014] 本発明でいうSP値 δT とは、Hildebrandの溶解度パラメータである。SP値 δT $(J/cm^3)^{1/2}$ は、HSP値から算出される。

本発明でいうHSP値とは、Hansenの溶解度パラメータであり、分散項 δD $(J/cm^3)^{1/2}$ 、極性項 δP $(J/cm^3)^{1/2}$ 、水素結合項 δH $(J/cm^3)^{1/2}$ からなる。

SP値とHSP値の関係は、下記式(i)で表される。

$$\delta T^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2 \quad (i)$$

[0015] δD 、 δP 、 δH は、溶解性評価試験の結果から算出される。溶解性試験は、以下に示す方法で行われる。

溶解度パラメータが既知の溶媒約5mLをガラスバイアルに採取し、試料を約0.2g加えて72時間25℃で静置した後、崩壊（シートの形状を保てなくなること）の有無を確認し、崩壊しなかったものについて質量変化率Qを測定する。

なお、質量変化率Qは、下記式(ii)にて算出される。

$$Q = \{W(\text{after}) / W(\text{before})\} \times 100 (\%) \quad (ii)$$

ただし、 $W(\text{after})$ は試験前の試料の質量、 $W(\text{before})$ は試験後の試料の質量である。

[0016] また、上記溶解度パラメータが既知の溶媒とは、酢酸、アセトン、アセトニトリル、n-ブチルアセテート、クロロホルム、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジクロロメタン、炭酸プロピレン、プロピレングリセロールモノメチルエーテル(PM)、プロピレングリセロールモノメチルエーテルアセテート(PMA)、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、フルオロベンゼン、

p-フルオロアニソール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、パーフルオロヘキサンである。前述のすべての溶媒について、崩壊の有無を確認し、崩壊しなかったものについては質量変化率Qを測定する。

[0017] 上記の測定の結果を、三次元グラフ上にプロットし、Hansen球法により δD 、 δP 、 δH を算出した。算出には、Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) ver. 5.0.08のSphereプログラムのGenetic Algorithmオプション内のData Pointsモードを用いた。

得られた δD 、 δP 、 δH の値と式(i)により、SP値 δT を算出した。

[0018] 第1の組成物および第2の組成物のSP値は、重合体のSP値を揃えたり、後述する添加剤を添加したりすることで適宜調整できる。

本発明の積層体の製造方法においては、第1の組成物に含まれる含フッ素重合体のSP値と第2の組成物に含まれる非フッ素重合体のSP値の差の絶対値は、 $0 \sim 10 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ が好ましい。

[0019] 第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる積層体を得るための好ましい製造方法としては、組成物の架橋度を調整する方法が挙げられる。

[0020] 本発明の積層体の製造方法において、第1の組成物の架橋度は、好ましくは5～150である。第1の組成物の架橋度は、より好ましくは10以上であり、さらに好ましくは20以上である。また、第1の組成物の架橋度は、より好ましくは100以下である。

また、第2の組成物の架橋度は、好ましくは5～300である。第2の組成物の架橋度は、より好ましくは10以上であり、さらに好ましくは30以上である。また、第2の組成物の架橋度は、より好ましくは210以下であり、さらに好ましくは170以下である。

[0021] なお、架橋度は、下式3で定義される。

$$\text{架橋度} = MH - ML \quad \cdots \text{式3}$$

ただし、MHは、架橋特性測定機的一种であるゴム加工解析装置（RPA：ラバープロセスアナライザ）で架橋試験を行ったときの、トルクの最大値であり、MLはトルクの最小値である。本明細書に記載の架橋度は、ゴム加工解析装置（RPA）であるRPA-2000（アルファテクノロジーズ社製）を用いて測定された値である。

[0022] 架橋度は、架橋可能な組成物の架橋反応性の目安となり、架橋度の値が大きいほど、架橋点が多く、架橋反応性に優れることを示す。架橋反応性が高い組成物を積層する場合、高温下における層間接着性に優れる。

[0023] 第1の組成物の架橋度が上記下限値以上であると架橋反応性に優れるため、高温下における層間接着性に優れた積層体を作ることができ、上記上限値以下であると加工性に優れる。

第2の組成物の架橋度が上記下限値以上であると架橋反応性に優れるため、高温下における層間接着性に優れた積層体を作ることができ、上記上限値以下であると加工性に優れる。

[0024] 本発明の積層体の製造方法においては、第1の組成物の架橋度と第2の組成物の架橋度の差の絶対値は、0～200が好ましい。上記下限値は150以下がさらに好ましい。第1の組成物の架橋度と第2の組成物の架橋度の差の絶対値が上記範囲内であると、第1の組成物中の含フッ素重合体と第2の組成物中の非フッ素重合体が一次結合を形成しやすいと考えられるため、積層体の第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0025] （第1の組成物）

第1の組成物は、後述の共重合体1または共重合体2からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含む。第1の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含んでもよい。

[0026] 第1の組成物の架橋物は、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPとも記す。）に基づく単位とフッ化ビニリデン（以下、VdFとも記す。）に基づく単位とを有する共重合体の架橋物、すなわちFKMに比べ耐アルカリ性

および耐スチーム性に優れる。

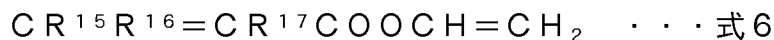
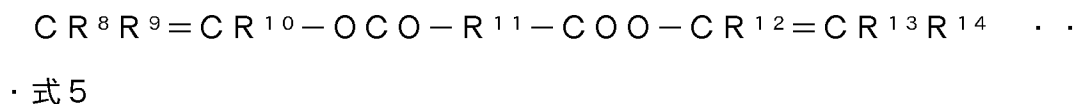
[0027] (共重合体 1)

共重合体 1 は、本発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて他の単量体単位をさらに有していてもよい。

[0028] 共重合体 1 における他の単量体としては、二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体（以下、DVEとも記す。）、PAVE、パーフルオロ（オキサアルキルビニルエーテル）（以下、POAVEと記す。）が例示される。

[0029] DVEをTFEおよびプロピレンと共重合させると、分岐鎖を有する共重合体 1 が得られる。共重合体 1 がDVE単位をさらに有すると、架橋反応性、架橋物の引張強さおよび高温下での圧縮永久歪特性等の機械的物性ととも、低温におけるゴム物性（以下、低温特性とも記す。）が優れる。

[0030] DVEとしては、下記式 4 で表される化合物 4、下記式 5 で表される化合物 5、および下記式 6 で表される化合物 6 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。



[0031] ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{17} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^{11} はそれぞれ独立に、炭素原子数 1～25 のアルキレン基、炭素原子数 1～25 のアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する基、炭素原子数 1～25 のフルオロアルキレン基、炭素原子数 1～25 のフルオロアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する基、または酸素原子であり、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、または炭素原子数 1～10 のアルキル基であってエーテル性酸素原子を有する基である。

[0032] エーテル性酸素原子を有する化合物 4 としては、ジビニルエーテル、アリ

${}_3)CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2O(CF_2CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2O(CF_2O)_3(CF(CF_3)CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2O(CF_2O)_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 等のフルオロ（ジビニルエーテル）類、アリルビニルエーテル、ブテンビニルエーテルが例示される。

この中でも、共重合体 1 の架橋物の機械的物性を維持しつつ低温特性が更に優れることから、C6DV、C3DVE、C4DVE がより好ましく、C3DVE、C4DVE がさらに好ましい。

[0037] 化合物 5 としては、ジビニルエステル類、アルキルビニルエステル類、フルオロ（ジビニルエステル）類、フルオロ（アルキルビニルエステル）類が例示される。

化合物 5 は、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} が水素原子であることが好ましい。

[0038] R^{11} としては、 R^4 と同様の基が例示される。炭素原子数の好ましい範囲も同様である。 R^{11} におけるエーテル性酸素原子の数は、0～1 個が好ましく、0 個がより好ましい。

化合物 5 の好適な具体例としては、ジビニルエステル類であるアジピン酸ジビニルが例示される。

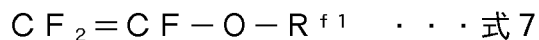
[0039] 化合物 6 としては、 R^{16} が水素原子である化合物が好ましく、 R^{16} および R^{17} が水素原子である化合物が好ましい。

化合物 6 の好適な具体例としては、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニルが例示される。これらの中でも、化合物 6 としては、クロトン酸ビニルがより好ましい。

[0040] DVE は、1 種を単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。共重合体 1 が DVE 単位を有する場合、DVE 単位の割合は、共重合体 1 を構成する全単位の合計に対し、0.01～3 モル% が好ましい。また、DVE 単位の割合は、共重合体 1 を構成する全単位の合計に対し、1 モル% 以下がより

好ましく、0.5モル%以下がさらに好ましい。DVE単位の割合が上記範囲の下限值以上であると、共重合体1の架橋物の引張強さ、高温下での圧縮永久歪等の機械的物性がさらに優れる。DVEに基づく単位の割合が上記範囲の上限値以下であると、共重合体1の架橋物の優れた物性を維持しつつ、高温下で折り曲げ等の応力が加えられた場合の割れを確実に防ぐまたはさらに低減できる。

[0041] PAVEとしては、化合物7が例示される。



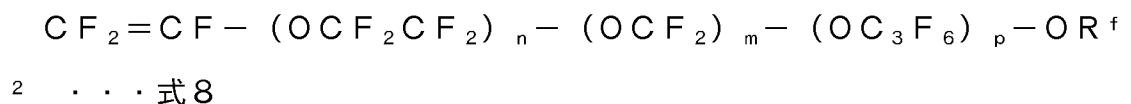
ただし、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は炭素原子数1～10のパーフルオロアルキル基である。

[0042] $\text{R}^{\text{f}1}$ のパーフルオロアルキル基は、直鎖状でもよく分岐鎖状でもよい。パーフルオロアルキル基の炭素原子の数は、1～8が好ましい。パーフルオロアルキル基の炭素原子の数は、6以下がより好ましく、5以下がさらに好ましく、3以下が特に好ましい。

[0043] PAVEの具体例としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（以下、PMVEとも記す。）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（以下、PEVEとも記す。）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEとも記す。）が例示される。PAVEは1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらの中でもPMVEが好ましい。

[0044] 共重合体1がPAVE単位を有する場合、PAVE単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、3～60モル%が好ましい。PAVE単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましい。また、PAVE単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、57モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましい。共重合体1にPAVE単位が上記範囲内であると、耐薬品性（アルカリ性等）にさらに優れる。

[0045] POAVEとしては、式8で表される化合物8が例示される。



[0046] ただし、 R^{f2} は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であり、 n は、0～3の整数であり、 m は、0～4の整数であり、 p は0～4の整数であり、 $n+m+p$ は、1～7の整数である。

[0047] なお、 n 、 m 、 p は、それぞれ、 (OCF_2CF_2) 、 (OCF_2) 、 (OC_3F_6) の数を表すものである。したがって、式8は $(OCF_2CF_2)_n$ 、 $(OCF_2)_m$ 、 $(OC_3F_6)_p$ それぞれの配置の順を表すものではなく、また、 n 、 m 、 p のそれぞれが2以上の場合、 $(OCF_2CF_2)_n$ 、 $(OCF_2)_m$ 、 $(OC_3F_6)_p$ は (OCF_2CF_2) 、 (OCF_2) 、 (OC_3F_6) のブロック配置を表すものでもない。すなわち、 (OCF_2CF_2) 、 (OCF_2) 、 (OC_3F_6) は任意の順番に配置される。

[0048] R^{f2} において、パーフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。 R^{f2} の炭素数は、1～3が好ましい。

C_3F_6 は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

n が0のとき、 m は3または4が好ましい。

n が1のとき、 m は2～4の整数が好ましい。

n が2または3のとき、 m は0が好ましい。

n は、1～3の整数が好ましい。

R^{f2} の炭素数、 n および m が上記範囲内であれば、共重合体1の生産性が向上し、共重合体1の架橋物の低温特性が優れる。

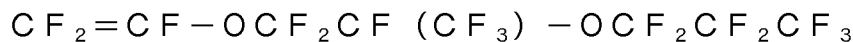
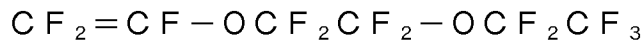
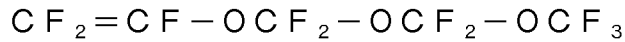
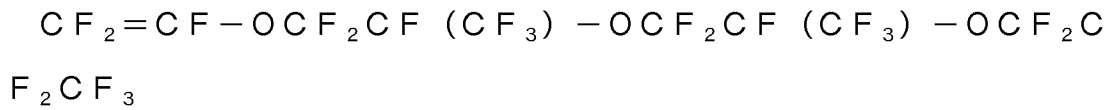
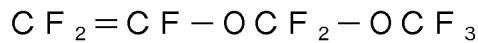
[0049] 化合物8の具体例としては、下記の化合物が例示される。

$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_3$ (以下、C9PEVEとも記す。)

$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_3$ (以下、C7PEVEとも記す。)

$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2-OCF_2CF_3$ (以下、EEAVEとも記す。)

$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2-OCF_2CF_3$ (以下、EEEEAVEとも記す。)



[0050] 化合物8としては、共重合体1の生産性が向上し、共重合体1の架橋物の低温特性が優れる点から、C9PEVE、C7PEVE、EEAVE、EEAVEが好ましい。

なお、これらの化合物は、対応するアルコールを原料として、国際公開第00/56694号に記載の方法によって製造できる。

[0051] 他の単量体としては、TFEおよびプロピレンと共重合可能な化合物であれば特に限定されない。具体的には、HFP、VdF、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロアルキル基を有するエチレン（例えば $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）等のフッ素原子を有する単量体、エチレン、イソブチレン、ペンテン等の α -オレフィン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステル等のフッ素原子を有さない単量体が例示される。

[0052] 他の単量体として、ヨウ素原子を有する単量体を使用してもよい。ヨウ素原子を有する単量体を共重合させると、共重合体1にヨウ素原子が導入される。

ヨウ素原子を有する単量体としては、ヨードエチレン、4-ヨード-3,

3, 4, 4-テトラフルオロ-1-ブテン、2-ヨード-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-ビニロキシエタン、2-ヨードエチルビニルエーテル、アリルヨージド、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヨード-1-(パーフルオロビニロキシ)プロパン、3, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-4-ヨードペンテン、ヨードトリフルオロエチレン、2-ヨードパーフルオロ(エチルビニルエーテル)が例示される。

[0053] 他の単量体は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

共重合体1が他の単量体単位を有する場合、他の単量体単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、0.001~10モル%が好ましい。他の単量体単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、0.01モル%以上がより好ましい。また、他の単量体単位の割合は、共重合体1を構成する全単位の合計に対し、3モル%以下がより好ましく、1モル%以下がさらに好ましい。

[0054] 共重合体1は、架橋性が優れる点から、ヨウ素原子を有することが好ましい。ヨウ素原子は、架橋反応性の点から、共重合体1の少なくとも高分子鎖の末端に結合していることが好ましい。高分子鎖の末端とは、主鎖の末端および分岐鎖の末端の両方を意味する。

[0055] ヨウ素原子を有する共重合体1は、他の単量体としてヨウ素原子を有する単量体を共重合させる方法や後述のヨウ素原子を有する連鎖移動剤を使用して共重合体1を製造する方法等により製造することができる。

[0056] 共重合体1が有するヨウ素原子の含有量は、共重合体1の全質量に対し、0.01~5.0質量%が好ましい。共重合体1が有するヨウ素原子の含有量は、共重合体1の全質量に対し、0.05質量%以上がより好ましい。また、共重合体1が有するヨウ素原子の含有量は、共重合体1の全質量に対し、2.0質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下がさらに好ましい。ヨウ素原子の含有量が上記範囲内であると、架橋反応性がさらに優れ、架橋物の機械的物性がさらに優れる。

[0057] 共重合体1の貯蔵せん断弾性率 G' は、50kPa~600kPaが好ま

しい。共重合体 1 の貯蔵せん断弾性率 G' は、 100 kPa 以上がより好ましく、 200 kPa 以上がさらに好ましい。共重合体 1 の貯蔵せん断弾性率 G' は、 500 kPa 以下がより好ましく、 400 kPa 以下がさらに好ましい。貯蔵せん断弾性率 G' が大きい方が、重合体の分子量が大きく、分子鎖の絡み合いの密度も高いことを示す。共重合体 1 の貯蔵せん断弾性率 G' が上記範囲内であると、共重合体 1 の架橋物の引張強さ等および機械的物性がさらに優れる。

[0058] 共重合体 1 としては、下記 X 1 ～ X 8 のいずれかの共重合体が好ましい。これらの共重合体はいずれか 1 種を単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

[0059] 共重合体 1 の架橋物の機械的物性、耐熱性、耐薬品性（耐アルカリ性等）、耐油性および耐候性がさらに優れることから、X 1、X 2、X 4、X 5、X 6、X 8 がより好ましく、X 1、X 5、X 8 がさらに好ましく、X 1、X 5 が特に好ましい。

[0060] X 1：TFE 単位と、プロピレン単位（以下、P 単位とも記す。）との組み合わせ。

X 2：TFE 単位と、P 単位と、VdF 単位との組み合わせ。

X 3：TFE 単位と、P 単位と、PPVE 単位との組み合わせ。

X 4：TFE 単位と、P 単位と、PMVE 単位との組み合わせ。

X 5：TFE 単位と、P 単位と、化合物 4 単位との組み合わせ。

X 6：TFE 単位と、P 単位と、化合物 4 単位と、VdF 単位との組み合わせ。

X 7：TFE 単位と、P 単位と、化合物 4 単位と、PPVE 単位との組み合わせ。

X 8：TFE 単位と、P 単位と、化合物 4 単位と、PMVE 単位との組み合わせ。

[0061] X 1 ～ X 8 の各共重合体を構成する各単位のリモル比または割合は、下記の数値範囲内であることが好ましい。X 1 ～ X 8 の各共重合体を構成する各単

位の割合が下記の数値範囲内であると、共重合体 1 の架橋物の機械的物性、耐熱性、耐薬品性（耐アルカリ性等）、耐油性および耐候性がさらに優れる。

[0062] X 1 : X 1 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 9 9 モル%、P 単位の割合が 1 ~ 7 0 モル%。より好ましくは、X 1 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 7 0 モル%、P 単位の割合が 3 0 ~ 7 0 モル%。さらに好ましくは X 1 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 4 0 ~ 6 0 モル%、P 単位の割合が 4 0 ~ 6 0 モル%。

X 2 : X 2 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 4 0 ~ 5 9 モル%、P 単位の割合が 4 0 ~ 5 9 モル%、V d F 単位の割合が 1 ~ 1 0 モル%。

X 3 : X 3 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 6 0 モル%、P 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%、P P V E 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%。

X 4 : X 4 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 6 0 モル%、P 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%、P M V E 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%。

X 5 : X 5 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 4 0 ~ 5 9 . 9 9 モル%、P 単位の割合が 4 0 ~ 5 9 . 9 9 モル%、化合物 4 単位の割合が 0 . 0 1 ~ 3 モル%。

X 6 : X 6 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 4 0 ~ 5 8 . 9 9 モル%、P 単位の割合が 4 0 ~ 5 8 . 9 9 モル%、化合物 4 単位の割合が 0 . 0 1 ~ 3 モル%、V d F 単位の割合が 1 ~ 1 0 モル%。

X 7 : X 7 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 6 0 モル%、P 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%、化合物 4 単位の割合が 0 . 0 1 ~ 3 モル%、P P V E 単位の割合が 1 0 ~ 4 0 モル%。

X 8 : X 8 を構成する全単位の合計に対し、T F E 単位の割合が 3 0 ~ 6

0 モル％、P 単位の割合が 10～40 モル％、化合物 4 単位の割合が 0、01～3 モル％、PMVE 単位の割合が 10～40 モル％。

[0063] 共重合体 1 が TFE 単位と P 単位とからなる 2 元系共重合体である場合、TFE 単位と P 単位とのモル比 [TFE 単位/P 単位] は、30/70～99/1 が好ましく、30/70～70/30 がより好ましく、40/60～60/40 がさらに好ましい。TFE 単位と P 単位とのモル比が、上記範囲内であると、架橋物の機械的物性、耐熱性、耐薬品性（耐アルカリ性等）、耐油性および耐候性がさらに優れる。

TFE 単位の割合と P 単位の割合との合計は、共重合体 1 を構成する全単位の合計に対し、90 モル％以上が好ましく、95 モル％以上がより好ましく、99 モル％以上がさらに好ましい。共重合体 1 を構成する全単位の合計に対する TFE 単位の割合と P 単位の割合との合計が上記数値範囲内であると、架橋物の機械的物性、耐熱性、耐薬品性（耐アルカリ性等）、耐油性および耐候性がさらに優れる。

[0064] （共重合体 2）

共重合体 2 は、TFE 単位と PAVE 単位を有する共重合体である。

共重合体 2 が有する PAVE 単位としては、上述の化合物 7 単位が好ましい。

[0065] 化合物 7 の R^{f1}において、パーフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。R^{f1}の炭素数は、共重合体 2 の生産性が向上する点から、1～5 が好ましく、1～3 がより好ましい。

[0066] 化合物 7 の好ましい具体例としては、PMVE、PEVE、PPVE、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が例示される。

化合物 7 としては、共重合体 2 の生産性が向上する点から、PMVE、PEVE、PPVE が好ましい。

[0067] 共重合体 2 は、POAVE 単位および DVE 単位の少なくとも一方を有することが好ましい。

POAVE としては、上述の化合物 8 が例示される。

[0068] 共重合体 2 における化合物 8 の好適な R^{f2} の態様と、 n および m の好適範囲は、共重合体 1 における式 8 で表される化合物 8 と同様である。

R^{f2} の炭素数、 n および m が上述の範囲内であれば、共重合体 2 の生産性が向上し、共重合体 2 の架橋物の低温特性が優れる。

[0069] 共重合体 2 における化合物 8 の具体例としては、共重合体 1 における式 8 で表される化合物 8 と同様の化合物が挙げられる。

[0070] 化合物 8 としては、共重合体 2 の生産性が向上し、共重合体 2 の架橋物の低温特性が優れる点から、C9PEVE、C7PEVE、EEAVE、EEAVE が好ましい。

なお、これらの化合物は、対応するアルコールを原料として、国際公開第 00/56694 号に記載の方法によって製造できる。

[0071] 共重合体 2 が DVE 単位を有する場合、架橋物の引張強さ、高温下での圧縮永久歪特性等の機械的物性ととも到低温特性が優れる。

重合性不飽和結合としては、炭素原子－炭素原子間の二重結合、三重結合が例示され、二重結合が好ましい。重合性不飽和結合の数は、2～6 個が好ましく、2 または 3 個がより好ましく、2 個が特に好ましい。

DVE は、パーフルオロ化合物であることが好ましい。

[0072] DVE としては、共重合体 1 における化合物 4、化合物 5、および化合物 6 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

[0073] 共重合体 2 は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、他の単量体に基づく単位をさらに有していてもよい。

共重合体 2 における他の単量体としては、フッ素原子およびフッ素原子以外のハロゲン原子を有する単量体（ブロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン等）、フッ素原子およびニトリル基を有する単量体（ $CF_2=CF_2O(CF_2)_5CN$ 、パーフルオロ（8－シアノ－5－メチル－3，6－ジオキサー－1－オクテン）等）が例示される。

[0074] 共重合体 2 における TFE 単位の割合は、共重合体 2 を構成する全単位の合計に対し、35～75 モル％が好ましい。TFE 単位の割合は、共重合体

2を構成する全単位の合計に対し、40モル%以上がより好ましく、50モル%以上がさらに好ましい。

[0075] 共重合体2におけるPAVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、25～65モル%が好ましい。PAVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、60モル%以下がより好ましく、57モル%以下がさらに好ましく、40モル%以下が最も好ましい。

[0076] 共重合体2におけるPOAVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、3～57モル%が好ましい。POAVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、5モル%以上がより好ましく、8モル%以上がさらに好ましい。また、POAVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、40モル%以下がより好ましく、30モル%以下がさらに好ましい。

[0077] 共重合体2におけるDVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、0.01～1モル%が好ましい。DVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、0.05モル%以上がより好ましい。また、DVE単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、0.5モル%以下がより好ましく、0.3モル%以下がさらに好ましい。

[0078] 共重合体2における他の単量体に基づく単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、0～5モル%が好ましい。他の単量体に基づく単位の割合は、共重合体2を構成する全単位の合計に対し、3モル%以下がより好ましく、2モル%以下がさらに好ましい。

[0079] TFE単位、PAVE単位、POAVE単位、DVE単位および共重合体2における他の単量体に基づく単位の割合が上記範囲内であれば、共重合体2の架橋物のゴム物性を維持しつつ、低温特性、耐アルカリ性および、積層体の第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0080] 共重合体2は、架橋性がさらに優れる点から、ヨウ素原子をさらに有することが好ましい。ヨウ素原子は、共重合体2の高分子鎖の末端に結合してい

ることが好ましい。高分子鎖の末端とは、主鎖の末端および分岐鎖の末端の両方を含む概念とする。

[0081] ヨウ素原子の含有量は、共重合体2に対して、0.01～1.5質量%が好ましく、0.01～1.0質量%がより好ましい。ヨウ素原子の含有量が上記範囲内であれば、共重合体2の架橋性がさらに優れる。

[0082] 共重合体2の貯蔵せん断弾性率 G' は、100kPa～600kPaが好ましい。共重合体2の貯蔵せん断弾性率 G' は、200kPa以上がより好ましい。また、共重合体2の貯蔵せん断弾性率 G' は、500kPa以下がより好ましく、400kPa以下がさらに好ましい。貯蔵せん断弾性率 G' が大きい方が、重合体の分子量が大きく、分子鎖の絡み合いの密度も高いことを示す。共重合体2の貯蔵せん断弾性率 G' が上記範囲内であると、架橋物の引張強さ等および機械的物性がさらに優れる。

[0083] (共重合体の製造方法)

共重合体1は、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で、TFEとプロピレンとを含む単量体成分を重合させることによって製造できる。共重合体1を製造するための単量体成分は、必要に応じて、PAVE、DVEおよび共重合体1における他の単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。共重合体1は、例えば、国際公開第2009/119202号、国際公開第2010/053056号等の開示されている方法によって製造できる。

[0084] 共重合体2は、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で、TFEとPAVEとを含む単量体成分を重合させることによって製造できる。共重合体2を製造するための単量体成分は、必要に応じて、POAVE、DVEおよび共重合体2における他の単量体を含んでいてもよい。共重合体2は、例えば、国際公開第2010/082633号等の開示されている方法によって製造できる。

[0085] (第1の組成物に含まれる成分)

第1の組成物は、含フッ素重合体とともに、添加剤として、架橋剤と架

橋助剤とを含む。また、第1の組成物はさらに酸化防止剤を含むことが好ましい。第1の組成物は、また、本発明における含フッ素重合体以外の重合体や上記添加剤以外の成分を含んでもよい。

[0086] 架橋剤としては、有機過酸化物、ポリオール、アミン、トリアジン、イミダゾール、アニリン、アンモニウム塩が例示される。これらの中でも、生産性、耐熱性、耐薬品性に優れる点から、有機過酸化物が好ましい。

[0087] 有機過酸化物としては、ジベンゾイルパーオキシド、ビス(α , α -ジメチルベンジル)パーオキシド、ジ(*tert*-ブチル)パーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α , α' -ビス(*tert*-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-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(α , α -ジメチルベンジル)パーオキシドが例示される。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0088] 第1の組成物中の架橋剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましい。第1の組成物中の架橋剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、0.1質量部以上がより好ましい。また、架橋剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、7質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。有機過酸化物の含有量が上記範囲内であると、第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0089] 架橋助剤としては、1分子内に2個以上の不飽和結合を有する化合物が例示される。架橋助剤の具体例としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスマレイミド、エチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、トリメチロールプロパ

ントリメタアクリレート、ジビニルベンゼンが例示される。これらの中でもトリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

[0090] 第1の組成物における架橋助剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましい。架橋助剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、0.5質量部以上がより好ましい。また、架橋助剤の含有量は、共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、7質量部以下がより好ましい。架橋助剤の含有量が上記範囲内であると、共重合体1または共重合体2の架橋物の硬度、耐熱性等の物性が優れる。

[0091] 本発明の積層体の製造方法においては、第1の組成物および後述の第2の組成物の少なくとも一方が、酸化防止剤を含むことが好ましい。これにより、フッ素ゴムのゴム物性である引張強さおよび切断時伸び等が、実用上十分に維持されている積層体を製造しやすくなる。

[0092] 酸化防止剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。

フェノール性水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、フェノール、クレゾール、p-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール、アリルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エチルが例示される。これらの中でも、o-フェニルフェノールがより好ましい。

[0093] 第1の組成物が酸化防止剤を含む場合、酸化防止剤の含有量は共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。酸化防止剤の含有量は共重合体1または共重合体2の100質量部に対して、3質量部以下がより好ましく、2質量部以下がさらに好ましい。

[0094] 本発明において、第1の組成物に加工助剤としてアミン、イミン等の窒素含有化合物を配合することも好ましい。第1の組成物に窒素含有化合物を配合することにより、第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性をさらに向上させることができる。

[0095] 窒素含有化合物の具体例としては、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0

］ウンデセン-7、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジフェニルアミン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、ベンゾトリアゾール、p-ジメチルアミノピリジンが例示される。

[0096] 第1の組成物における窒素含有化合物の配合量は、共重合体1の100質量部に対して、0.01～2質量部が好ましい。窒素含有化合物の配合量は、共重合体1の100質量部に対して、0.05質量部以上がより好ましい。また、窒素含有化合物の配合量は、共重合体1の100質量部に対して、1.0質量部以下がより好ましい。

[0097] 他の成分としては、共重合体1および共重合体2以外の含フッ素重合体（以下、他の含フッ素重合体ともいう）、上記以外の添加剤が例示される。

[0098] 他の含フッ素重合体としては、HFP単位およびVdF単位を有し、P単位を有しない共重合体、HFP単位、VdF単位およびTFE単位を有し、P単位を有しない共重合体、が例示される。

[0099] 第1の組成物が他の含フッ素重合体を含む場合、他の含フッ素重合体の含有量は、本発明における含フッ素重合体の100質量部に対して、50質量部以下が好ましい。

[0100] さらに、第1の組成物は、含フッ素重合体に対して相対的に少量の非フッ素重合体を含有していてもよい。非フッ素重合体としては、第2の組成物に含まれる非フッ素重合体が挙げられる。第1の組成物が少量の非フッ素重合体を含む場合、第1の組成物の層と第2の組成物の層との界面における親和性が向上するとともに、第1の組成物の層と第2の組成物の層との界面における架橋反応が進行しやすくなると考えられる。

[0101] 第1の組成物が非フッ素重合体を含有する場合、第1の組成物における含フッ素重合体と非フッ素重合体の合計量に対する非フッ素重合体の含有量は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0102] 上記以外の添加剤としては、充填剤、加工助剤、分散助剤、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、接着助剤、架橋促進剤が例示される。

[0103] 充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、グラファイト、ワラストナイト、二硫化モリブデン、炭素繊維、アラミド繊維、各種ウイスキー、ガラス繊維が例示される。

[0104] 加工助剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸グリセリド等の脂肪酸誘導体、ステアリン酸、リン酸誘導体、天然ワックス、合成ワックスが例示される。

[0105] 分散助剤としては、高級脂肪酸およびその金属アミン塩が例示される。

可塑剤としては、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体が例示される。

軟化剤としては、潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油が例示される。

老化防止剤としては、フェニレンジアミン、ヒンダードアミン、フォスフェート、キノリン、クレゾール、ジチオカルバメート金属塩が例示される。

接着助剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤が例示される。

[0106] 架橋促進剤としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の2価金属の酸化物や、グアニジン構造を有する化合物が例示される。その他に、着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤等を必要に応じて配合できる。

[0107] 第1の組成物が共重合体2を含み、金属酸化物をさらに含む場合、架橋反応が速やかにかつ確実に進行しやすくなる。

金属酸化物としては、1価もしくは2価の金属酸化物であることが好ましい。

1価もしくは2価の金属酸化物の具体例としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化鉛、酸化銅

が挙げられる。

金属酸化物の含有量は、共重合体 2 の 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部が好ましい。金属酸化物の含有量は、共重合体 2 の 100 質量部に対して、0.5 質量部以上がより好ましい。また、金属酸化物の含有量は、共重合体 2 の 100 質量部に対して、6 質量部以下がより好ましい。金属酸化物の含有量が上記範囲内であると、第 1 の組成物の架橋物の硬度が優れる。

[0108] 第 1 の組成物は、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押し出し機等の混練装置を用いる混練方法によって、共重合体 1 または共重合体 2 と架橋剤と架橋助剤と、必要に応じて他の成分とを混合することにより、調製できる。

[0109] (第 2 の組成物)

第 2 の組成物は、非フッ素重合体とともに、添加剤として、架橋剤を含み、任意で架橋助剤を含む。第 2 の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の添加剤を含んでもよい。

[0110] 非フッ素重合体は、フッ素原子を含まない架橋ゴム（非フッ素ゴム）の原料となり得る重合体であれば、特に限定されない。非フッ素重合体は、有機過酸化物により架橋できることが好ましい。非フッ素重合体のムーニー粘度は、5 ~ 120 が好ましい。第 2 の組成物に含まれる非フッ素重合体のムーニー粘度は、10 以上がより好ましく、20 以上がさらに好ましい。第 2 の組成物に含まれる非フッ素重合体のムーニー粘度は、110 以下がより好ましく、70 以下がさらに好ましい。

[0111] 非フッ素ゴムとしては、JIS K 6297 : 2005 に記載のフッ素原子を含まないゴムが例示される。具体的には、アクリルゴム（ACM）、エチレンアクリルゴム（AEM）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレン酢酸ビニルゴム（EVM）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、塩素化ポリエチレンゴム（CM）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）、塩素化ポリエチ

レンゴム（C P E）が例示される。シリコンゴムとしては、ジメチルシリコンゴム（M Q）、メチルビニルシリコンゴム（V M Q）、メチルフェニルシリコンゴム（P M Q）が例示される。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてよい。

[0112] 市販のA C Mの原料である重合体としては、N i p o l（登録商標）A R 3 1（日本ゼオン社製）等が挙げられる。

市販のA E Mの原料である重合体としては、V A M A C（登録商標）D P、V A M A C（登録商標）G（C h e m o u r s社製）等が挙げられる。

市販のE V Mの原料である重合体としては、デンカE R（登録商標）5 3 0 0、デンカE R（登録商標）8 4 0 1（デンカ社製）等が挙げられる。

市販のE P D Mの原料である重合体としては、エスプレン（登録商標）E P D M等（住友化学社製）が挙げられる。

市販のシリコンゴムの原料である重合体としてはK E 9 7 1 T U（信越シリコン社製）、K E 9 5 1 U（信越シリコン社製）等が挙げられる。

[0113] 第2の組成物における架橋剤については、第1の組成物における架橋剤と同様の架橋剤が例示される。

第2の組成物中の架橋剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましい。架橋剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、0.1質量部以上がより好ましい。架橋剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、6質量部以下がより好ましい。架橋剤の含有量が上記範囲内であると、第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0114] 第2の組成物が架橋助剤を含む場合、第2の組成物における架橋助剤については、第1の組成物における架橋助剤と同様の架橋助剤が例示される。

第2の組成物が架橋助剤を含む場合、第2の組成物における架橋助剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましい。第2の組成物における架橋助剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさら

に好ましい。第2の組成物における架橋助剤の含有量は、非フッ素重合体の100質量部に対して、10質量部以下がより好ましい。架橋助剤の含有量が上記範囲内であると、第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0115] 上記のように、第2の組成物は、第1の組成物と同様に、酸化防止剤を含むことが好ましい。第2の組成物に含まれる酸化防止剤については、第1の組成物における酸化防止剤と同様の酸化防止剤が例示される。第2の組成物に含まれる酸化防止剤は、第1の組成物に含まれる酸化防止剤と同一の酸化防止剤であってもよく、異なる酸化防止剤であってもよい。

第2の組成物が酸化防止剤を含む場合、酸化防止剤の含有量は後述の非フッ素重合体の100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。酸化防止剤の含有量は非フッ素重合体の100質量部に対して、3質量部以下がより好ましく、2質量部以下がさらに好ましい。

[0116] 本発明において、第2の組成物に加工助剤アミン、イミン等の窒素含有化合物を配合することも好ましい。第2の組成物に窒素含有化合物を配合することにより、第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性をさらに向上させることができる。窒素含有化合物としては、第1の組成物における窒素含有化合物と同様の窒素含有化合物が例示される。

第2の組成物における窒素含有化合物の配合量は、非フッ素重合体の100質量部に対して0.01～2質量部が好ましく、0.01～2.0質量部がより好ましい。窒素含有化合物の配合量は、共重合体2の100質量部に対して、0.05質量部以上がより好ましい。また、窒素含有化合物の配合量は、共重合体2の100質量部に対して、1質量部以下がより好ましい。

[0117] 第2の組成物における添加剤については、第1の組成物における添加剤と同様の添加剤が例示される。

また、第2の組成物は、非フッ素重合体に対して相対的に少量の含フッ素重合体を含有していてもよい。含フッ素重合体としては、第1の組成物に含まれる共重合体1や共重合体2に限られず、他の含フッ素重合体であっても

よい。第2の組成物が少量の含フッ素重合体を含む場合、第1の組成物の層と第2の組成物の層との界面における親和性が向上するとともに、第1の組成物の層と第2の組成物の層との界面における架橋反応が進行しやすくなると考えられる。

[0118] 第2の組成物が含フッ素重合体を含有する場合、第2の組成物における非フッ素重合体と含フッ素重合体の合計量に対する含フッ素重合体の含有量は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0119] 第2の組成物は、第1の組成物と同様の混練装置を用いる混練方法によって、非フッ素重合体と架橋剤と、必要に応じて架橋助剤と添加剤とを混合することにより、調製できる。

[0120] (積層方法)

第1の組成物の層と、第2の組成物の層とを積層する方法は、特に限定されない。

本発明の積層体の製造方法では、第1の組成物の層および第2の組成物の層を未架橋の状態で積層して積層物とした後に架橋を行い、第1の組成物の層および第2の組成物の層の各層内での架橋構造を形成するとともに、第1の組成物の層および第2の組成物の層の層間での架橋構造とを形成すること、すなわち共架橋することが好ましい。共架橋すると、本発明の積層体の製造方法で得られる積層体の第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

[0121] 共架橋するに際しては、第1の組成物および第2の組成物の架橋剤として有機過酸化物を配合することが好ましい。これにより、本発明の積層体の製造方法で得られる積層体の第1の架橋層と第2の架橋層との高温下における層間接着性がさらに優れる。

なお、架橋剤として硫黄を用いる場合、共架橋は共加硫とも称される。

[0122] 未架橋の積層物中の第1の組成物と第2の組成物とを反応させる方法としては、加熱する方法、紫外線を照射する方法が例示される。

第1の組成物と第2の組成物とを反応させる方法としては、加熱する方法

が好ましい。加熱により架橋させる方法の具体例としては、加熱プレス架橋、スチーム架橋、熱風架橋が例示される。

[0123] 例えば、100～400℃で数秒～24時間の条件で加熱して一次架橋を行った後、100～300℃で30分間～48時間の条件で加熱して二次架橋を行う方法を採用できる。二次架橋は必須ではないが、二次架橋を行うことにより、架橋物の機械特性、圧縮永久歪、その他の特性をさらに安定化したり、さらに向上させたりできる。

[0124] 本発明の積層体の製造方法の具体的な方法としては、第1の組成物と第2の組成物とを共押し出しして未架橋の積層物を得た後、未架橋の積層物を反応させる方法、第1の組成物と第2の組成物とをそれぞれシート状にし、第1の組成物のシートと、第2の組成物のシートとを熱プレスして貼り合わせる方法、第1の組成物と第2の組成物とを金型等に注入するインジェクション成形による方法が例示される。

[0125] 本発明の積層体の製造方法では、第1の架橋層と第2の架橋層は、直接接していることが好ましい。但し、第1の組成物と第2の組成物との共架橋を阻害しない範囲で、接着性を向上するために、層間に接着剤を塗布してもよく、層間に接着性の薄層を積層してもよい。接着剤としては、シランカップリング剤が好ましく、具体例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが例示される。

[0126] （作用機序）

以上説明した本発明の積層体の製造方法にあつては、第1の組成物がTFE単位とP単位とを有する共重合体またはTFE単位とPAVE単位とを有する共重合体を含むため、耐アルカリ性に優れる積層体を製造できる。また、第1の組成物のSP値と第2の組成物のSP値の差の絶対値が、 $0 \sim 3.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であるため、高温下における層間接着性に優れる積層体を製造できる。

[0127] <用途>

本発明の積層体は、高温下ではく離しないため、高温下で使用する部品として好適である。

[0128] 本発明の積層体は、例えばホースに好適である。本発明の積層体で構成されたホース（以下、積層ゴムホースと記す。）は第1の架橋層および第2の架橋層以外の他の層を有してもよい。なお本明細書においてホースとチューブは区別せずに「ホース」と称する。

[0129] 積層ゴムホースにおいて、第1の架橋層を最内層とすることにより、内面が耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐候性、耐アルカリ性および耐スチーム性を有する積層ゴムホースが得られる。また、第1の架橋層を最外層とすることにより、外面が耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐候性、耐アルカリ性および耐スチーム性を有する積層ゴムホースが得られる。

[0130] 積層ゴムホースの用途としては、自動車、船舶、航空機等の輸送機器用、液晶装置用、半導体装置用、食品製造装置用、分析機器用、化学プラント機器用、原子力プラント機器用のゴムホースが例示される。

[0131] 具体例としては、ターボチャージャー用ホース、PCVホース、オイルリターンホース、排気ガスホース、EGRホース、オイルホース、滅菌用ホース、殺菌用ホース、フューエルホース、耐油性ゴムホース、耐燃焼ガス性ゴムホース、耐ブレーキ油性ゴムホース、耐薬品性ゴムホース、耐フロン性ゴムホース、耐熱エアゴムホース、ガスヒートポンプ用ゴムホース、油圧ブレーキホース、エンジンオイルホース、ラジエーターホース、バキュームホース、エバポホース、ATFホース、水配管用ホース、スチーム配管用ホースが例示される。

[0132] また、積層ゴムホースは、液体、特にオイル、クーラント（LLC）に対する耐性にも優れており、オイル配管やクーラント液配管等に適している。

さらに、積層ゴムホースは、強塩基性の化合物に対する耐性にも優れているので、強塩基性であるAdblue（登録商標）等の尿素水溶液が用いられる尿素SCRシステムの部材にも使用される。

[0133] 積層ゴムホースの製造方法は、特に制限されない。例えば、第1の組成物

と第2の組成物とを筒状に共押し出しして未架橋の積層物を得て、第1の組成物と第2の組成物を反応させることにより積層ゴムホースが得られる。

または、第1の組成物または第2の組成物を筒状に押出成形した後、その表面に第2の組成物または第1の組成物を押出成形して未架橋積層体を得て、これを架橋することにより、内層が第1の架橋層または第2の架橋層からなり、外層が第2の架橋層または第1の架橋層からなる積層ゴムホースが得られる。

[0134] 積層ゴムホースは、内層が第1の架橋層または第2の架橋層からなり外層が第2の架橋層または第1の架橋層からなる2層ゴムホースのほかに、上記内層と外層の他に第1の架橋層または第2の架橋層からなる層を有する多層ゴムホース、上記外層の表面上に補強繊維層を有する3層ゴムホース等の多層ゴムホースであってもよい。また、第1の組成物と第2の組成物との共架橋を阻害しない範囲で、第1の架橋層と第2の架橋層との間に、接着剤等の接着性の薄層、熱可塑性樹脂からなる層、金属薄膜を有してもよい。積層ゴムホースの補強繊維としては、パラアラミド繊維、メタアラミド繊維が例示される。市販品としては、テクノーラ（帝人社製）、ノーメックス（Chemours社製）等が挙げられる。

[0135] 本発明の積層体における第1の組成物からなる第1の架橋層および第2の組成物の架橋物からなる第2の架橋層の厚さは、特に制限されない。

例えば、本発明の積層体を自動車用積層ゴムホースとして用いる場合、第1の架橋層の厚さは、0.1～100mmが好ましく、0.15～50mmがより好ましく、0.2～30mmが特に好ましい。第2の架橋層の厚さは、0.1～100mmが好ましく、0.15～50mmがより好ましく、0.2～30mmが特に好ましい。

[0136] 例えば、本発明の積層体をプラント用積層ゴムホースとして用いる場合、第1の架橋層の厚さは、0.2～200mmが好ましく、0.2～100mmがより好ましく、0.2～20mmが特に好ましい。第2の架橋層の厚さは、0.2～200mmが好ましく、0.2～100mmがより好ましく、

0. 2 ~ 5 0 m m が特に好ましい。

[0137] 本発明の積層体は、例えば、ゴムロールとして使用できる。

ゴムロールの用途としては、例えば、フィルム用ゴムロール、製紙用ゴムロール、合板用ゴムロール、鉄鋼用ゴムロールが挙げられる。

[0138] 本発明の積層体を工業用の積層ゴムロールとして用いる場合、第1の架橋層の厚さは、0. 1 ~ 2 0 0 0 0 m m が好ましく、0. 1 5 ~ 1 0 0 0 0 m m がより好ましく、0. 2 ~ 1 0 0 0 m m が特に好ましい。第2の架橋層の厚さは、0. 1 ~ 2 0 0 0 0 m m が好ましく、0. 1 5 ~ 1 0 0 0 0 m m がより好ましく、0. 1 ~ 1 0 0 0 m m が特に好ましい。

本発明の積層体における上記第1の架橋層と上記第2の架橋層の合計の厚さに対する上記第1の架橋層の厚さの割合は、1 0 ~ 9 0 % が好ましく、2 5 ~ 7 5 % がより好ましい。

[0139] 本発明の積層体は、例えば、シール材として使用できる。

シール材としては、例えば、Oリング、Vリング、ガスケット、パッキンが挙げられる。

例えば、本発明の積層体をシール材として用いる場合、第1の架橋層の厚さは、0. 1 ~ 1 0 0 m m が好ましく、0. 1 5 ~ 5 0 m m がより好ましく、0. 2 ~ 3 0 m m が特に好ましい。第2の架橋層の厚さは、0. 1 ~ 1 0 0 m m が好ましく、0. 1 5 ~ 5 0 m m がより好ましく、0. 2 ~ 3 0 m m が特に好ましい。

[0140] 本発明の積層体は、例えば、電線被覆材として使用できる。

本発明の被覆電線において、芯線の外周に形成される電線被覆材は、芯線と直接接して形成されたものだけでなく、芯線との間に他の層を介して間接的に外周に形成されたものであってもよい。具体的には、本発明の被覆電線は、本発明の積層体を電線被覆材として導体である導体や芯線を直接被覆した絶縁電線だけでなく、外層として本発明の積層体を電線被覆材とした電線、例えばシースを有するケーブルやワイヤーハーネスのようなものも含む。ケーブルとしては、センサーケーブル、パワーケーブルなどが挙げられる。

導体としては、特に限定されず、銅、銅合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金、スズメッキ、銀メッキ、ニッケルメッキ等の各種メッキ線、より線、超電導体、半導体素子リード用メッキ線などが挙げられる。

[0141] 本発明の積層体を電線被覆材として用いる場合、第1の架橋層の厚さは、0.1～10mmが好ましく、0.15～5mmがより好ましく、0.2～3mmが特に好ましい。第2の架橋層の厚さは、0.1～10mmが好ましく、0.15～5mmがより好ましく、0.2～3mmが特に好ましい。

[0142] 本発明の積層体は、上記の用途の他に、例えば、ベルト、防振ゴム、ダイヤフラムにも使用できる。

実施例

[0143] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。なお、例1～16は実施例であり、例17～21は比較例である。

[0144] <測定方法>

(共重合体1の共重合組成)

各共重合体1を構成する各単位の割合(モル%)は、 ^{19}F -核磁気共鳴(NMR)分析、フッ素含有量分析、赤外吸収スペクトル分析により求めた。

[0145] (共重合体1のヨウ素含有量)

共重合体1のヨウ素含有量は、自動試料燃焼装置イオンクロマトグラフ用前処理装置(三菱ケミカルアナリテック社製、AQF-100型)とイオンクロマトグラフを組み合わせた装置で定量した。

[0146] (共重合体1の貯蔵せん断弾性率 G')

ゴム加工解析装置(アルファートクノロジーズ社製、RPA-2000)を用いて、ASTM D5289およびD6204に従い、温度100℃、振幅0.5度、振動数50回/分で測定した。

[0147] (共重合体1、非フッ素重合体のムーニー粘度)

ムーニービスコメータ(島津製作所社製、SMV-201)を用いて、JIS K6300-1:2013に準じて、直径38.1mm、厚さ5.5

4 mmのL型ローターを用い、100℃で予熱時間を1分間、ローター回転時間を4分間に設定して測定した。

[0148] (共重合体1、非フッ素重合体のSP値)

SP値の測定方法は、上述の通りである。

[0149] (第1の組成物および第2の組成物の架橋度)

ゴム加工解析装置(アルファテクノロジー社製、RPA-2000)を用いたときの、トルクの最大値をMHとし、トルクの最小値をMLとした。架橋度は、MHからMLを引いた値(MH-ML)によって示される。

[0150] <各成分>

共重合体1-A: 共重合体1、TFE単位とP単位とを有する共重合体、共重合体1-Aを構成する全単位の合計に対しTFE単位の割合が56モル%、P単位の割合が44モル%、 $G' = 280 \text{ kPa}$ 、 $\mu = 91$ 、 $SP \text{ 値} = 8.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、共重合体の全質量に対してヨウ素原子を0.4質量%含有する。

[0151] 共重合体1-B: 共重合体1、TFE単位とC3DVE単位とP単位とを有する共重合体、共重合体1-Bを構成する全単位の合計に対しTFE単位の割合が56モル%、P単位の割合が43.8モル%、C3DVE単位の割合が0.2モル%、 $G' = 330 \text{ kPa}$ 、 $\mu = 99$ 、 $SP \text{ 値} = 18.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、共重合体の全質量に対してヨウ素原子を0.5質量%含有する。

[0152] なお、共重合体1-Aは国際公開第2009/119202号、共重合体1-Bは国際公開第2017/057512号に開示されている方法によって製造できる。

[0153] 非フッ素重合体A: AEMの原料、VAMAC(登録商標)DP、Chemours社製、 $\mu = 20$ 、 $SP \text{ 値} = 18.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$

非フッ素重合体B: シリコンゴムの原料、KE951U、信越シリコン社製、 $\mu = 17$ 、 $SP \text{ 値} = 15 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$

非フッ素重合体C: EPDMの原料、エスプレン(登録商標)E 501

A、住友化学社製、ムーニー粘度＝43、SP値＝16.8 (J/cm^3)^{1/2}

[0154] 架橋剤A：有機過酸化物、 α ， α' －ビス（tert－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン）、ルペロックス（登録商標）F40P－SP2（Arkema社製）

架橋剤B：有機過酸化物、 α ， α' －ビス（tert－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、パークドックス14（製品名）、化薬アクゾ社製

架橋剤C：有機過酸化物、2，5－ジメチル－2，5－ビス（tert－ブチルパーオキシ）ヘキサン、パーヘキサ（登録商標）25B、日油社製

架橋剤D：有機過酸化物、C－8（製品名）、信越化学工業社製

架橋剤E：有機過酸化物、ビス（ α ， α －ジメチルベンジル）パーオキシド、パークミル（登録商標）D、日油社製

架橋剤F：有機過酸化物、tert－ブチルパーオキシベンゾエート、カヤブチルB（製品名）、化薬アクゾ社製

[0155] 架橋助剤A：トリアリルイソシアヌレート、1，3，5－トリアリルイソシアヌレート、TAIC（登録商標）、三菱ケミカル社製

架橋助剤B：トリアリルイソシアヌレート、1，3，5－トリアリルイソシアヌレート、TAIC（登録商標）WH－60（製品名）、三菱ケミカル社製

架橋助剤C：ビスマレイミド、HVA－2（製品名）、N，N'－m－フェニレンビスマレイミド、DuPont社製

[0156] 酸化防止剤：o－フェニルフェノール、富士フィルム和光純薬社製

カーボンプラックA：THENMAX N－990（製品名）、Canarb Limited社製

カーボンプラックB：FEF、旭#60（製品名）、旭カーボン社製

[0157] 加工助剤A：脂肪酸誘導体、ステアリン酸カルシウム、富士フィルム和光純薬社製

加工助剤B：高級脂肪酸、ステアリン酸、富士フィルム和光純薬社製

加工助剤C：脂肪酸誘導体、エマスター510P（製品名）、理研ビタミン社製

加工助剤D：窒素含有化合物、リポミン18D（製品名）、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製

加工助剤E：リン酸誘導体、フォスファノール RL-210（製品名）、東邦化学工業社製

加工助剤F：脂肪酸誘導体、オレイン酸グリセリド、リケマールXO-100（製品名）、理研ビタミン社製。

[0158] 老化防止剤：ヒンダートアミン、ノクラックCD（製品名）、大内新興化学工業社製

充填剤A：シリカ、AEROSIL 8200（製品名）、日本エアロジル社製

充填剤B：シリカ、AEROSIL NAX50（製品名）、日本エアロジル社製

充填剤C：シリカ、AEROSIL 50（製品名）、日本エアロジル社製

充填剤D：炭酸カルシウム、Vigot-15（製品名）、白石カルシウム社製

充填剤E：二酸化チタン、SA-1（製品名）、堺化学工業社製。

架橋促進剤A：酸化亜鉛、正同化学社製

[0159] <第1の組成物および第2の組成物の調製>

表1、表2に示す質量比の配合で、2本ロールを用い、各配合剤を均一に混練して第1の組成物P1～P20と、第2の組成物Q1～Q17を各々調製した。各組成物のSP値と架橋度（MH-ML）を上記の方法で測定した。その結果を表1、表2に示す。なお、表1～表2において、「RPA条件」は、ゴム加工解析装置（アルファートテクノロジーズ社製、RPA-2000）を用いてMH-MLを測定したときの架橋条件を示す。例えば、「17

0℃×12min」は、170℃で12分間、第1の組成物または第2の組成物を反応させたことを意味する。

[0160]

[表1]

第1の組成物	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
共重合体 1-A	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
共重合体 1-B	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
架橋剤B	1	1	1	1	1	1	-	1.5	1.5	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤E	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5
架橋剤 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤A	3	3	3	3	3	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
架橋剤B	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸化防止剤	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.3	-	1.18	-	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	-	1.18
カーボンブラックA	-	-	-	-	30	-	30	30	-	30	30	30	30	-	-	20	20	30	10	30
加工助剤A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加工助剤C	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-	2	-	-	-	-	2	2	-
加工助剤F	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	1	1	1	1	-	-	1
充填剤A	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	2	5	-	-	-
充填剤B	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
充填剤C	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
充填剤D	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
充填剤E	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
組成物の SP 値 [(J/cm ²) ^{1/2}]	16.0	17.5	18.5	17.6	18.0	18.1	16.5	16.5	18.0	16.5	16.5	16.5	16.5	16.0	16.3	16.5	16.2	16.5	16.3	16.5
RPA 条件	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	145°C x 60min	145°C x 60min	170°C x 20min	160°C x 12min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 60min	170°C x 20min	145°C x 60min
架橋度 MH-MIL	54.23	50.49	62.81	52.81	73.40	53.50	39.19	41.59	34.66	24.08	41.59	21.48	41.94	19.79	21.48	21.16	22.38	24.30	29.05	21.48

[0161] [表2]

第2の組成物	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13	Q14	Q15	Q16	Q17
非フッ素重合体A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
非フッ素重合体B	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-
非フッ素重合体C	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-	100	-	-	-	-
架橋剤B	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2	-	2	-	4	-	-
架橋剤C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
架橋剤D	4	2	3.5	2	2	-	2	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤E	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	6	-	4	4
架橋助剤A	4	0.5	2	2	0.5	2	2	-	1	1	1	-	1	4	-	2	2
架橋助剤C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
カーボンブラックA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
カーボンブラックB	-	-	-	-	-	-	-	-	50	20	-	-	50	55	55	55	55
加工助剤B	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加工助剤D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
加工助剤E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.25	1.25	1.25	1.25
老化防止剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1
架橋促進剤	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5	-	5	-	-	-	-
組成物のSP値 [(J/cm ³) ^{1/2}]	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	16.0	15.7	16.2	20.0	16.2	17.8	17.8	17.8	17.3
RPA 条件	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	160°C x 12min	145°C x 60min	145°C x 60min	170°C x 20min	170°C x 20min	145°C x 60min	145°C x 60min	145°C x 20min	145°C x 60min	145°C x 60min	170°C x 12min	145°C x 60min	145°C x 60min
架橋度 MH-ML	69.61	36.04	59.94	58.40	47.38	55.77	53.61	27.70	169.02	76.70	79.08	40.42	91.34	136.29	86.70	53.61	75.05

[0162] <例 1 ～ 2 1>

例 1 ～ 2 1 における第 1 の組成物と第 2 の組成物との組み合わせを表 3 に示す。

表 3 に示した第 1 の組成物と第 2 の組成物とを組み合わせで積層体を製造した。具体的には、第 1 の組成物および第 2 の組成物をそれぞれ長さ 125 mm×幅 30 mm×厚み 1.1 mm の寸法に成形して、表 3 に示した組み合わせで張り合わせ、70℃で 5 分間の条件で予備プレス成形を行った。その後、表 3 に示す架橋条件でスチーム加硫を行い、長さ 120 mm×幅 25 mm×厚み 2 mm の、第 1 の架橋層と第 2 の架橋層とを有する例 1 ～ 2 1 の積層体を得た。この時、長さ 60 mm×幅 30 mm の離型フィルムを第 1 の組成物の層と第 2 の組成物の層との間に挟み、積層体の長さ方向の半分を接着されていない把持部とした。

[0163] 例 1 ～ 2 1 の積層体の把持部を T 型はく離試験機（JIS K6854-3：1999）にセットし、毎分 50 mm の速度で積層体を 150℃の温度下で引き剥がし、第 1 の架橋層と第 2 の架橋層との層間のはく離状態を目視で観察し、高温下における層間接着性を評価した。界面がはく離せずに、材料破断している積層体の高温下における層間接着性を「◎」と判定し、界面の一部がはく離しているが、一部が材料破断している積層体の高温下における層間接着性を「○」と判定し、界面がはく離している積層体の高温下における層間接着性を「×」と判定した。評価結果を表 3 に示す。なお、T 型はく離試験において、はく離面が材料破断している場合は層間接着性が良好であり、界面がはく離している場合は層間接着性が低いことを意味する。

[0164]

[表3]

例	第1の組成物	第2の組成物	架橋条件	組成物の SP 値差 [(J/cm ³) ^{1/2}]	MH-ML 差	高温下における 層間接着性	常温下における 層間接着性
1	P17	Q13	145°C × 60min	0	69.0	◎	◎
2	P15	Q13	145°C × 60min	0.1	69.9	◎	◎
3	P14	Q13	145°C × 60min	0.2	71.6	◎	◎
4	P12	Q11	145°C × 60min	0.3	57.6	◎	◎
5	P16	Q13	145°C × 60min	0.3	70.2	◎	◎
6	P10	Q9	170°C × 30min	0.5	144.9	◎	◎
7	P11	Q10	145°C × 60min	0.8	35.1	◎	◎
8	P20	Q17	145°C × 60min	0.8	53.6	◎	◎
9	P1	Q1	145°C × 60min	1.2	15.4	◎	◎
10	P18	Q14	145°C × 60min	1.3	112.0	◎	◎
11	P20	Q16	145°C × 60min	1.3	32.1	◎	◎
12	P19	Q15	170°C × 30min	1.5	57.7	◎	◎
13	P7	Q6	145°C × 60min	1.7	16.6	◎	◎
14	P8	Q7	145°C × 60min	1.7	12.0	◎	◎
15	P2	Q1	145°C × 60min	2.7	19.1	○	○
16	P4	Q3	145°C × 60min	2.8	7.1	○	○
17	P5	Q4	160°C × 10min	3.2	15.0	×	×
18	P9	Q8	145°C × 60min	3.2	7.0	×	○
19	P6	Q5	160°C × 10min	3.3	6.1	×	×
20	P13	Q12	145°C × 60min	3.5	1.5	×	×
21	P3	Q2	145°C × 60min	3.7	26.8	×	×

[0165] 例1～16の積層体は、第1の組成物のSP値と第2の組成物のSP値の差の絶対値が0～3.0 (J/cm³)^{1/2}であったため、高温下における層間接着性が見られた。第1の組成物のSP値と第2の組成物のSP値の差の絶対値が1.7 (J/cm³)^{1/2}以下であった例1～14は、高温下における層間接着性に特に優れた。

[0166] また、例1～16の積層体について25°Cの温度下でT型はく離試験を行ったところ、いずれの積層体においても界面がはく離せず、層間接着性に優れることが確認できた。

[0167] 例17～21では、第1の組成物のSP値と第2の組成物のSP値の差の絶対値が3.0 (J/cm³)^{1/2}より大きかったため、高温下における層間

接着性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0168] 本発明の積層体の製造方法で得られる積層体および本発明の積層体は、ホース以外に、Ｏーリング、シート、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、Ｖーリング等の材料に適する。また、耐熱性耐薬品性シール材、耐熱性耐油性シール材、電線被覆材、半導体装置用シール材、耐蝕性ゴム塗料、耐ウレア系グリース用シール材、ゴム塗料、カレンダーシート、スポンジ、ゴムロール、石油掘削用部材、放熱シート、溶液架橋体、ゴムスポンジベアリングシール（耐ウレアグリース等）、ライニング（耐薬品）、自動車用絶縁シート、内視鏡用パッキン（耐アミン）、モノポンプ、蛇腹ホース（カレンダーシートの加工物）、給湯器パッキンまたは弁、防舷材（海洋土木、船舶）、繊維および不織布（防護服等）、基盤シール材、ゴム手袋、ボタンスイッチ、フードコンテナ用パッキン、水筒用パッキンの用途が例示される。

なお、２０１９年０４月０４日に出願された日本特許出願２０１９－０７２２７６号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体またはテトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含む第1の組成物の層と、非フッ素重合体と架橋剤とを含む第2の組成物の層とを有する積層物を製造し、次いで、
- 前記第1の組成物および前記第2の組成物を反応させて、前記第1の組成物から製造される第1の架橋層と前記第2の組成物から製造される第2の架橋層とを有する積層体を製造する方法であり、
- 前記第1の組成物のS P値と前記第2の組成物のS P値の差の絶対値が $0 \sim 3.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ である、積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記第2の組成物が架橋助剤をさらに含む、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記第1の組成物に含まれる含フッ素重合体のS P値と前記第2の組成物に含まれる非フッ素重合体のS P値の差の絶対値が $0 \sim 10 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ である、請求項1または請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記第1の組成物の下式3で示される架橋度と前記第2の組成物の下式3で示される架橋度との差の絶対値が、 $0 \sim 200$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- 架橋度 $=MH - ML$ ・ ・ ・ 式3
- 式3中、MHは、ゴム加工解析装置で架橋試験を行ったときの、トルクの最大値であり、MLはトルクの最小値である。
- [請求項5] 前記第1の組成物および前記第2の組成物における架橋剤が、いずれも有機過酸化物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記第1の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づ

く単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体が、ヨウ素原子をさらに有する、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項7] 前記第 1 の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体が、ヨウ素原子をさらに有する、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項8] 前記第 1 の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体が、二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位をさらに有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項9] 前記第 1 の組成物に含まれる、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体が、二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位をさらに有する、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項10] 前記二個以上の重合性不飽和結合を有する単量体に基づく単位が下記式 4 で表される化合物である、請求項 8 または 9 に記載の積層体の製造方法。



式 4 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基であり、 R^4 は、炭素原子数 1～25 のアルキレン基、炭素原子数 1～25 のアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する基、炭素原子数 1～25 のフルオロアルキレン基、炭素原子数 1～25 のフルオロアルキレン基であってエーテル性酸素原子を有する基、または酸素原子である。

[請求項11] テトラフルオロエチレンに基づく単位とプロピレンに基づく単位とを有する共重合体またはテトラフルオロエチレンに基づく単位とパー

フルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位とを有する共重合体からなる含フッ素重合体と架橋剤と架橋助剤とを含む第 1 の組成物からなる第 1 の架橋層と、非フッ素重合体と架橋剤とを含む第 2 の組成物からなる第 2 の架橋層とを有し、

前記第 1 の組成物の S P 値と前記第 2 の組成物の S P 値の差の絶対値が $0 \sim 3.0 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ である積層体。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の積層体を使用したゴムホース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/015044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 25/14(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; F16L 11/04(2006.01)i
FI: B32B25/14; B32B27/30 D; 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)

B32B1/00-43/00; F16L11/04; B29C35/02

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.
Y A	JP 2004-17485 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.01.2004 (2004-01-22) claims, paragraphs [0011]-[0013], [0020], [0023], examples 1, 2, 4, 5	1-6, 8, 11-12 7, 9-10
Y A	JP 11-129398 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18.05.1999 (1999-05-18) claims, paragraphs [0005], [0010], [0012]-[0015], [0028], example 2	1-5, 7, 9, 11- 12 6, 8, 10
Y	JP 8-216343 A (TOSOH CORP.) 27.08.1996 (1996-08-27) paragraphs [0022]-[0024]	1-9, 11-12
Y	WO 01/065161 A1 (TOYOTA GOSEI CO., LTD.) 07.09.2001 (2001-09-07) page 4, line 13 to page 5, line 20	1-9, 11-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"I" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June 2020 (16.06.2020)

Date of mailing of the international search report
30 June 2020 (30.06.2020)

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

International application No.

PCT/JP2020/015044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/148759 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27.12.2007 (2007-12-27) claims, paragraphs [0021]- [0022], [0035], [0037], [0042]	8-9
A	WO 2013/108856 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 25.07.2013 (2013-07-25) claims, paragraphs [0004], [0011], [0015], examples 2, 5, 6	1-12
P, X	WO 2019/070039 A1 (AGC INC.) 11.04.2019 (2019-04- 11) claims, paragraphs [0034]-[0037], [0063]-[0066]	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/015044

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-17485 A JP 11-129398 A	22 Jan. 2004 18 May 1999	(Family: none) US 6730385 B1 claims, column 2, lines 15-27, column 3, lines 11-24, column 3, line 38 to column 4, line 32, column 6, lines 1-16, example 2 WO 1999/021710 A1 EP 1025987 A1 TW 559592 B CN 1277575 A KR 10-2001-0024557 A	
JP 8-216343 A WO 01/065161 A1	27 Aug. 1996 07 Sep. 2001	(Family: none) US 2003/0099799 A1 paragraphs [0020]- [0027] EP 1260747 A1 CN 1418302 A CN 101479336 A	
WO 2007/148759 A1 WO 2013/108856 A1	27 Dec. 2007 25 Jul. 2013	US 2014/0329096 A1 claims, paragraphs [0005]-[0006], [0040]-[0042], [0050], examples 2, 5, 6 EP 2805988 A1 CN 104093769 A	
WO 2019/070039 A1	11 Apr. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 25/14(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; F16L 11/04(2006.01)i FI: B32B25/14; B32B27/30 D; 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）） B32B1/00-43/00; F16L11/04; B29C35/02														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			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				
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												
Y A	JP 2004-17485 A（旭硝子株式会社）22.01.2004（2004-01-22） 特許請求の範囲, [0011]-[0013], [0020], [0023], 実施例1, 2, 4, 5	1-6, 8, 11-12 7, 9-10												
Y A	JP 11-129398 A（ダイキン工業株式会社）18.05.1999（1999-05-18） 特許請求の範囲, [0005], [0010], [0012]-[0015], [0028], 実施例2	1-5, 7, 9, 11-12 6, 8, 10												
Y	JP 8-216343 A（東ソー株式会社）27.08.1996（1996-08-27） [0022]-[0024]	1-9, 11-12												
Y	WO 01/065161 A1（豊田合成株式会社）07.09.2001（2001-09-07） 第4頁第13行-第5頁第20行	1-9, 11-12												
Y	WO 2007/148759 A1（ダイキン工業株式会社）27.12.2007（2007-12-27） 特許請求の範囲, [0021]-[0022], [0035], [0037], [0042]	8-9												
A	WO 2013/108856 A1（旭硝子株式会社）25.07.2013（2013-07-25） 請求の範囲, [0004], [0011], [0015], 実施例2, 5, 6	1-12												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 16.06.2020	国際調査報告の発送日 30.06.2020													
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） 増田 亮子 4S 9267 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

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
P, X	W0 2019/070039 A1 (A G C株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 請求の範囲, [0034]-[0037], [0063]-[0066]	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/015044

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-17485	A	22.01.2004	(ファミリーなし)	
JP	11-129398	A	18.05.1999	US 6730385 B1	
				クレーム, 第2欄第15行-第27行, 第3欄第11行-第24行, 第3欄第38行-第4欄第32行, 第6欄第1行-第16行, 実施例2	
				WO 1999/021710 A1	
				EP 1025987 A1	
				TW 559592 B	
				CN 1277575 A	
				KR 10-2001-0024557 A	
JP	8-216343	A	27.08.1996	(ファミリーなし)	
WO	01/065161	A1	07.09.2001	US 2003/0099799 A1	
				[0020]-[0027]	
				EP 1260747 A1	
				CN 1418302 A	
WO	2007/148759	A1	27.12.2007	CN 101479336 A	
WO	2013/108856	A1	25.07.2013	US 2014/0329096 A1	
				クレーム, [0005]-[0006], [0040]-[0042], [0050], 実施例2, 5, 6	
				EP 2805988 A1	
				CN 104093769 A	
WO	2019/070039	A1	11.04.2019	(ファミリーなし)	