



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I887212 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：108139760

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B32B27/08 (2006.01)**B32B27/32 (2006.01)****B32B27/30 (2006.01)****B32B27/18 (2006.01)****B32B7/10 (2006.01)****F16L11/04 (2006.01)**

(30)優先權：2018/11/02 日本

2018-207292

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司(日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：菊地義治 KIKUCHI, YOSHIHARU (JP)；市野光太郎 ICHINO, KOTARO (JP)；大澤梢 OSAWA, KOZUE (JP)；桑嶋祐己 KUWAJIMA, YUKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 101046265A

CN 102802941A

CN 102821950A

JP H4-94930A

審查人員：林涼

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

含有乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層之積層體及其用途

(57)摘要

本發明之課題在於提供具有含可熔融成形之氟樹脂之層與乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層，且接黏性優越的積層體；本發明係關於一種積層體，其包含有：含乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物的層；與含可熔融成形之氟樹脂的層；其特徵為，上述乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物係含有：乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)；相對於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，選自由 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 及 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 所構成之群之至少 1 種化合物(C)1.0~6.0 質量份；及氧化鎂 3~20 質量份。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

含有乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層之積層體及其用途

【中文】

本發明之課題在於提供具有含可熔融成形之氟樹脂之層與乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層，且接黏性優越的積層體；本發明係關於一種積層體，其包含有：含乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物的層；與含可熔融成形之氟樹脂的層；其特徵為，上述乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物係含有：乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)；相對於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，選自由 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 及 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 所構成之群之至少 1 種化合物(C)1.0~6.0 質量份；及氧化鎂 3~20 質量份。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含有乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層之積層體及其用途

【技術領域】

【0001】 本發明係關於具有含有可熔融成形之氟樹脂的層與乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物層的積層體。

【先前技術】

【0002】 於汽車、產業機械、建設機械、機車、農業機械係安裝有用於冷卻引擎之散熱軟管、散熱器溢流用排出軟管、室內暖氣用加熱軟管、空調排出軟管、雨刷送水軟管、屋頂排出軟管、保護軟管等各種軟管。此等軟管係使用耐臭氧性、耐候性、耐熱性良好的乙烯·丙烯·二烯共聚合體(EPDM)。

【0003】 例如專利文獻 1 提案一種散熱軟管，其係以乙烯· α -烯烴·非共軛二烯共聚合體作為橡膠成分的硫化橡膠，並將其 30%壓縮時之體積電阻為 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之硫化橡膠用於最外層。

【0004】 另一方面，由於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體等之烯烴系聚合體對汽油等揮發性物質之耐穿透性劣化，故提案有例如將 TPO(熱可塑性烯烴)等熱可塑性彈性體層與氟系樹脂層進行積層(專利文獻 2)。

【0005】 進而專利文獻 3 係為了改良橡膠層與氟系樹脂層間之接黏性，對未硫化橡膠將選自由 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 及 1,5-二吡雙環

(4.3.0)-壬烯-5 所構成之群之至少 1 種化合物(a2)等以 2.0 質量份以下設為更佳量而調配。而且，專利文獻 3 之實施例係使用 NBR 作為未硫化橡膠，並記載將化合物(a2)之混合物依最多 3.1 質量份、DBU 甲酸鹽依最多 2.0 質量份調配的例。

【0006】 專利文獻 3 中記載有作為未硫化橡膠，可使用乙烯・丙烯・三元單體共聚合體橡膠(乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體)，但於實施例中並無取代所記載之 NBR 而使用乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體的實施例之記載。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本專利特開平 9-25374 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2000-329266 號公報

專利文獻 3：日本專利第 5482790 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 因此，本案發明人等係以獲得具有含可熔融成形之氟樹脂的層與乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物層的接黏性優越的積層體為目的，進行了各種檢討。

(解決問題之技術手段)

【0009】 其結果，發現了藉由於乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體調配特定之二呋雙環十一烯系化合物等，可改良與可熔融成形之氟樹脂間之接黏性，遂完成本發明。

【0010】 亦即，本發明係關於一種積層體，其包含有：含乙烯・ α -烯

烴・非共軛多烯共聚合體組成物的層；與含可熔融成形之氟樹脂的層；其特徵為，上述乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物係含有：乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)；相對於乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，選自由 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 及 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 所構成之群之至少 1 種化合物(C)1.0~6.0 質量份；及氧化鎂 3~20 質量份。

(對照先前技術之功效)

【0011】 本發明之積層體係含有可熔融成形之氟樹脂的層與含有乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物的層間之接黏強度優越。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 以下說明用於實施本發明的形態。

本發明之積層體係含有可熔融成形之氟樹脂的層與含有乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物的層間之接黏強度優越。

【0013】 本發明之積層體由於含有含可熔融成形之氟樹脂的層，故耐汽油等之燃料之耐穿透性優越。

本發明之積層體由於含有含乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物的層，故耐臭氧性、耐候性、耐熱性優越。

【0014】

《乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)》

構成本發明積層體之一層的含有乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物(以下有時簡稱為「共聚合體組成物」)的層中，乙烯・ α -

烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)(以下有時簡稱為「共聚合體(A)」)係使
乙烯、碳數 3 以上之 α -烯烴、與非共軛多烯進行無規共聚合而得的乙
烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體。

【0015】 上述 α -烯烴通常為碳數 3~20 之 α -烯烴，其中較佳為丙
烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等碳數 3~10 之 α -烯烴，
特佳為使用丙烯、1-丁烯。

【0016】 作為本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)
的具體例，較佳係使用乙烯・丙烯・非共軛多烯共聚合體、乙烯・1-
丁烯・非共軛多烯共聚合體。

【0017】 本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)中，乙
烯與 α -烯烴之莫耳比(乙烯/ α -烯烴)通常為 40/60~90/10、較佳
50/50~80/20、特佳 55/45~70/30 之範圍。

【0018】 作為上述非共軛多烯，係使用環狀或鏈狀之非共軛多
烯。作為環狀非共軛多烯，可舉例如 5-亞乙基-2-降萜烯、二環戊二烯、
5-乙烯基-2-降萜烯、降萜二烯、甲基四氫萜等。又，作為鏈狀之非共
軛多烯，可舉例如 1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、8-甲基-4-亞乙基-1,7-
壬二烯、4-亞乙基-1,7-十一二烯等。此等之非共軛多烯可單獨使用或混
合 2 種以上使用，其共聚合量以碘價表示為 1~40、較佳 2~35、更佳
3~30。

【0019】 本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)通常
於 135°C 之十氫萘中所測定之極限黏度 $[\eta]$ 為 0.8~4dl/g、較佳
1~3.5dl/g、更佳 1.1~3dl/g 的範圍。

【0020】 本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體(A)亦可
為不飽和羧酸或其衍生物，例如使酸酐等經接枝共聚合的改質物。

【0021】 作為本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)，最佳為乙烯·丙烯·非共軛多烯共聚合體。

本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。具有上述特性之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)，可藉由「聚合物製造製程(工業調查會(股)發行，P.309~330)」等記載般之公知方法調製。

【0022】

《化合物(C)》

本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物所含的成分之一的化合物(C)，係選自 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽(DBU 鹽)、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽(DBN 鹽)、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7(DBU)及 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5(DBN)中之至少 1 種化合物。

【0023】 作為 DBU 鹽及 DBN 鹽，可舉例如 DBU 或 DBN 之碳酸鹽、長鏈脂肪族羧酸鹽、芳香族羧酸鹽、鄰酞酸鹽、對甲苯磺酸鹽、苯酚鹽、酚樹脂鹽、萘甲酸鹽、辛酸鹽、油酸鹽、甲酸鹽、苯酚酚醛清漆樹脂鹽等；較佳為選自由 1,8-苄基-1,8-二吡雙環(5.4.0)-7-氯化十一烯(DBU-B)、萘甲酸鹽、鄰酞酸鹽、苯酚鹽及甲酸鹽所構成之群中之至少 1 種化合物。

【0024】 更具體而言，化合物(C)較佳為選自 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7、1,8-苄基-1,8-二吡雙環(5.4.0)-7-氯化十一烯、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 之萘甲酸鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 之苯酚鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 之鄰酞酸鹽、及 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 之甲酸鹽所構成之群中之至少 1 種化合物。

此等之中，特佳為 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 之甲酸鹽。

【0025】**《氧化鎂》**

本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物中所含之成分之一的氧化鎂，係一般使用作為硫化助劑的鎂的氧化物。

【0026】**《金屬鹽》**

本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物中所調配的金屬鹽，較佳為二烷基胺甲酸金屬鹽，特佳為二甲基二硫胺甲酸酯之銅鹽或二丁基二硫胺甲酸酯之鋅鹽。

【0027】**《礦物油系軟化劑(B)》**

作為軟化劑，可舉例如處理加工油、潤滑油、石蠟、流動石蠟、石油瀝青、凡士林等石油系物質，煤焦油、煤瀝清等煤焦油類，蓖麻子油、亞麻仁油、菜籽油、椰子油等脂肪油，松油、代用橡膠(油膠)、蜜蠟、棕櫚蠟、綿羊油等之蠟類，蓖麻油酸、棕櫚酸、硬脂酸鋁、硬脂酸鈣等之脂肪酸或其金屬鹽，石油樹脂、雜排聚丙烯、薰草萸萆樹脂等之合成高分子物質，二辛基酞酸酯、二辛基己二酸酯等之酯系可塑劑，其他微晶蠟、代用橡膠(油膠)等。

【0028】 本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物中所調配的礦物油系軟化劑，為選自石蠟系處理加工油、環烷系處理加工油及芳香族系處理加工油的礦物油系軟化劑。

【0029】 作為石蠟系處理加工油，可舉例如 Diana Process Oil PW-32、PW-90、PW-150、PW-380、PS-32、PS-90、PS-430、PX-32、PX-90(以上為出光興產股份有限公司製商品名)，Stanol 40、43N、52、

69、149、LP40、LP69、Flexon 845(以上為 Esso 石油股份有限公司製商品名)、Syntac PA-95、PA-100、PA -140 (以上為神戶油化學工業股份有限公司製商品名)、Cosmo Process 10、40、40C (以上為 COSMO 石油股份有限公司製商品名)、Lubuflex 26、100、400(以上為 Shell Japan 股份有限公司製商品名)、共石 Process P-200、P-300、P-500(以上為日礦共石股份有限公司製商品名)、Sunper 110、115、120、130、150、180、2100、2210、2280(以上為日本 Sun Oil 股份有限公司製商品名)、Fukkor P-200、P-400、P-500 (以上為富士興產股份有限公司製商品名)、Mitsubishi 10、Mitsubishi 12(以上為三菱製油股份有限公司製商品名)等。

【0030】 作為環烷系處理加工油，可舉例如 Diana process oil NS-24、NS-100、NM-26、NM-68、NM-150、NM-280、NP-24、NU-80、NF-90(以上為出光興產股份有限公司製商品名)、Esso Process Oil 725、765 (以上為 ESSO 石油股份有限公司製商品名)、SYNTAC N-40、N-60、N-70、N-75、N-85(以上為神戶油化學工業股份有限公司製商品名)、Shelf Rex 371JY、371N、451、N-40、22、22R、32R、100R、100S、100SA、220RS、220S、260、320R、680(以上為 Shell Japan 股份有限公司製商品名)、共石 Process R-50、R-200、R-1000(以上為日礦共石股份有限公司製商品名)、Sunthene 310、380、410、415、420、430、450、480、3215、4130、4240、CiroLight R.P.O(以上為日本 Sun Oil 股份有限公司製商品名)、Komolex 2 號、Komolex F22(以上為日本石油股份有限公司製商品名)、Fukkor 1150N、1400N (以上為富士興產股份有限公司製商品名)、Mitsubishi 20 (三菱石油股份有限公司製商品名)、Naplex 32、38 (以上為 Mobil Oil 股份有限公司製商品名)、Petrex

PN-3(山文油化股份有限公司製商品名)等。

【0031】 作為芳香族系處理加工油，可舉例如 Diana Process Oil AC-12、AC-460、AE-24、AE-50、AE-200、AH-16、AH-58(以上為出光興產股份有限公司製商品名)，Esso Process oil 110、120(以上為 Esso 石油股份有限公司製商品名)，SYNTAC HA-10、HA-15、HA-30、HA-35(以上為神戶油化學工業股份有限公司製商品名)，Cosmo Process 40A(Cosmo 石油股份有限公司製商品名)，Dutrex 729UK、739(以上為 Shell Japan 股份有限公司製商品名)，共石 Process X100-A、X100(以上為日礦共石股份有限公司製商品名)，JSO Aroma790(日本 Sun Oil 股份有限公司製商品名)，Komolex 300、700(以上為日本石油股份有限公司製商品名)，Aroma # 1、# 3、# 5(以上為富士興產股份有限公司製商品名)，Heavy Process Oil Mitsubishi 34、Mitsubishi 38、Mitsubishi 44(以上為三菱石油股份有限公司製商品名)，Mobilsol K、22、30、130(以上為 Mobile Oil 股份有限公司製商品名)，Petrex LPO-R、LPO-V、PF-1、PF-2(以上為山文油化股份有限公司製商品名)等。

此等之中，較佳為環烷系處理加工油或芳香族系處理加工油。

【0032】

《鹼性二氧化矽》

本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物中所調配的鹼性二氧化矽，較佳係 pH 為 8~14 範圍的二氧化矽。

【0033】

<乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物>

本發明之乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物係相對於該共聚合體(A)100 質量份，依 1.0~6.0 質量份、較佳 1.2~6.0 質量份、更

佳 1.5~6.0 質量份之範圍含有上述化合物(C)，並依 3~20 質量份、較佳 5~20 質量份、更佳 7~15 質量份之範圍含有上述氧化鎂。

依上述範圍之量含有化合物(C)及氧化鎂的乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物，係與可熔融成形之氟樹脂間之接黏強度優越。

【0034】 本發明之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物係除了上述化合物(C)及氧化鎂之外，含有上述二烷基胺甲酸金屬鹽較佳 0.1~10 質量份、更佳 0.2~5 質量份，上述礦物油系軟化劑(B)較佳 0~200 質量份、更佳 0~50 質量份，上述鹼性二氧化矽較佳 0~100 質量份、更佳 0~70 質量份。

【0035】 含有礦物油系軟化劑(B)之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物，係與燃料遮阻性聚合體層間之接黏強度優越。

再者，含有二烷基胺甲酸金屬鹽、礦物油系軟化劑(B)及鹼性二氧化矽的乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物，係進一步改良與可熔融成形之氟樹脂間之接黏強度。

【0036】 本發明之共聚合體組成物中，係除了上述成分之外，視所需目的可依不損及本發明效果的範圍調配其他成分。作為其他成分，亦可含有例如選自填充材、交聯劑、交聯助劑、硫化促進劑、硫化助劑、抗老化劑、加工助劑、活性劑、耐熱穩定劑、耐候穩定劑、抗靜電劑、著色劑、滑劑、增黏劑、發泡劑及發泡助劑之至少 1 種。又，各種添加劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0037】

<填充材>

構成本發明之共聚合體組成物的填充材，係橡膠組成物所調配之公知之橡膠補強劑，通常為碳黑、稱為無機補強劑的無機物。

【0038】 作為本發明之填充材，具體可舉例如旭#55G、旭#60G(以上為旭碳(股)製)、SEAST(SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等)(東海碳(股)製)之碳黑、將此等碳黑藉由矽烷偶合劑等經表面處理者，及活性化碳酸鈣、微粉滑石、微粉矽酸、輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、滑石、黏土等。

【0039】

<交聯劑、交聯助劑、硫化促進劑及硫化助劑>

作為交聯劑，可舉例如有機過氧化物、酚樹脂、硫系化合物、氫聚矽氧系化合物、胺基樹脂、醌或其衍生物、胺系化合物、偶氮系化合物、環氧系化合物、異氰酸酯系化合物等、將橡膠進行交聯時一般使用的交聯劑。此等之中，適合使用有機過氧化物、硫系化合物(以下亦稱為「硫化劑」)。

【0040】 作為有機過氧化物，可舉例如二異苯丙基過氧化物(DCP)、二第三丁基過氧化物、2,5-二(第三丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3、1,3-雙(第三丁基過氧異丙基)苯、1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸酯、苄甲醯基過氧化物、對氯苄甲醯基過氧化物、2,4-二氯苄甲醯基過氧化物、第三丁基過氧苯甲酸酯、第三丁基過氧異丙基碳酸酯、二乙醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、第三丁基異苯丙基過氧化物。

【0041】 於使用有機過氧化物作為交聯劑的情形，共聚合體組成物中其調配量，係相對於共聚合體(A)100 質量份，一般為 0.1~20 質量份、較佳 0.2~15 質量份、更佳 0.5~10 質量份。若有機過氧化物之調配量為上述範圍內，則所得成形體表面不起霜，共聚合體組成物顯示優

越的交聯特性，故較佳。

【0042】 於使用有機過氧化物作為交聯劑的情況，較佳係併用交聯助劑。作為交聯助劑，可舉例如硫；對醌二肟等之醌二肟系交聯助劑；乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等之丙烯酸系交聯助劑；二烯丙基酞酸酯、三烯丙基三聚氰酸酯等之烯丙基系交聯助劑；順丁烯二醯亞胺系交聯助劑；二乙烯基苯；氧化鋅(例如 ZnO#1・氧化鋅 2 種(JIS 規格(K-1410))，HAKUSUI TECH(股)製)、氧化鎂、鋅華(例如「META-Z102」(商品名；井上石灰工業(股)製)等之氧化鋅)、活性鋅華等之金屬氧化物。

【0043】 於使用交聯助劑的情況，共聚合體組成物中之交聯助劑的調配量，係相對於有機過氧化物 1 莫耳，通常為 0.5~10 莫耳、較佳 0.5~7 莫耳、更佳 1~6 莫耳。

【0044】 作為硫系化合物(硫化劑)，可舉例如硫、氯化硫、二氯化硫、二硫味啉、二硫化烷基酚、二硫化四甲基秋蘭姆、二硫代胺基甲酸硒等。

【0045】 於使用硫系化合物作為交聯劑時，共聚合體組成物中其調配量係相對於共聚合體(A)100 質量份，通常為 0.3~10 質量份，較佳 0.5~7.0 質量份，更佳 0.7~5.0 質量份。若硫系化合物之調配量為上述範圍內，則所得橡膠成形體之表面不致起霜，共聚合體組成物顯示優異之交聯特性。

【0046】 於使用硫系化合物作為交聯劑時，較佳係含有下述硫化促進劑。

作為硫化促進劑，可舉例如 N-環己基-2-苯并噻唑亞磺醯胺、N-氧基二仲乙基-2-苯并噻唑亞磺醯胺、N,N'-二異丙基-2-苯并噻唑亞磺醯

胺、2-巰基苯并噻唑(例如，「Sanceler M」(商品名，三新化學工業公司製)等)、2-(4-咪啉二硫)苯并噻唑(例如，「Nocceler-MDB-P」(商品名，大內新興化學工業公司製))、2-(2,4-二硝基苯基)巰基苯并噻唑、2-(2,6-二乙基-4-咪啉基硫)苯并噻唑及二硫化二苯并噻唑(例如 Sanceler DM(商品名，三新化學工業公司製))等之噻唑系硫化促進劑；二苯基胍、三苯基胍、二鄰甲苯基胍等之胍系硫化促進劑；乙醛·苯胺縮合物及丁基醛·苯胺縮合物等之醛胺系硫化促進劑；2-巰基咪唑啉等咪唑啉系硫化促進劑；一硫化四甲基秋蘭姆(例如 Sanceler TS(商品名，三新化學工業公司製))、二硫化四甲基秋蘭姆(例如，「Sanceler TT」(商品名；三新化學工業公司製))、二硫化四乙基秋蘭姆(例如 Sanceler TET(商品名，三新化學工業公司製))、二硫化四丁基秋蘭姆(例如 Sanceler TBT(商品名，三新化學工業公司製))及四硫化二五亞甲基秋蘭姆(例如 Sanceler TRA(商品名，三新化學工業公司製))等之秋蘭姆系硫化促進劑；及二乙基二硫代胺甲酸碲等二硫酸鹽系硫化促進劑；伸乙硫脲(例如 Sanceler BUR(商品名，三新化學工業公司製))、Sanceler-22-C(商品名，三新化學工業公司製))、N,N'-二乙基硫脲及 N,N'-二丁基硫脲等硫脲系硫化促進劑；二丁基黃原酸鋅等黃原酸鹽系硫化促進劑。

【0047】 於使用硫化促進劑時，共聚合體組成物中此等硫化促進劑之調配量係相對於共聚合體(A)100 質量份，一般為 0.1~20 質量份，較佳為 0.2~15 質量份，更佳為 0.5~10 質量份。若硫化促進劑之調配量為上述範圍內，則於所得之成形體之表面不致起霜，共聚合體組成物顯示優異之交聯特性。於使用硫系化合物作為交聯劑時，可併用硫化助劑。

【0048】 作為硫化助劑，可舉例如氧化鋅(例如 ZnO#1・氧化鋅 2

種，HAKUSUI TECH(股)製)、氧化鎂、鋅華(例如，「META-Z102」(商品名，井上石灰工業(股)製)等氧化鋅)。

於使用硫化助劑的情況，共聚合體組成物中之硫化助劑的調配量係相對於共聚合體(A)100 重量份，通常為 1~20 重量份。

【0049】

<抗老化劑(穩定劑)>

藉由於本發明之共聚合體組成物中調配抗老化劑(穩定劑)，可使由此形成之密封墊之壽命延長。作為此種抗老化劑，有如習知之抗老化劑，例如胺系抗老化劑、苯酚系抗老化劑、硫系抗老化劑等。

【0050】 作為抗老化劑，可舉例如苯基丁基胺、N,N-二-2-萘基-對伸苯二胺等芳香族二級胺系抗老化劑；二丁基羥基甲苯、肆-[亞甲基(3,5-二第三丁基-4-羥基)氫桂皮酸酯]甲烷等酚系抗老化劑；雙[2-甲基-4-(3-正烷硫基丙醯氧基)-5-第三丁基苯基]硫醚等硫醚系抗老化劑；二丁基二硫胺甲酸鎳等二硫胺甲酸鹽系抗老化劑；2-巰基苯甲醯基咪唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并咪唑之鋅鹽、二月桂基硫基二丙酸酯、二硬脂基硫基二丙酸酯等之硫系抗老化劑等。

【0051】 於共聚合體組成物含有抗老化劑時，抗老化劑之調配量係相對於共聚合體(A)100 質量份，通常為 0.3~10 質量份、較佳 0.5~7.0 質量份。若抗老化劑之調配量為上述範圍內，所得成形體表面不致起霜，進而可抑制硫化阻礙的發生。

【0052】

<加工助劑>

作為加工助劑，可廣泛使用一般作為加工助劑而調配至橡膠中者。具體可舉例如蓖麻油酸、硬脂酸、棕櫚酸、月桂酸、硬脂酸鋇、

硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、月桂酸鋅或酯類等。此等之中較佳為硬脂酸。

【0053】 於共聚合體組成物含有加工助劑時，相對於共聚合體(A)100 質量份，通常可依 1~3 質量份之量適當調配。若加工助劑之調配量為上述範圍內，則混練加工性、擠出加工性、射出成形性等加工性優越，故較佳。

上述加工助劑可單獨使用 1 種，亦可使用 2 種以上。

【0054】

<活性劑>

作為活性劑，可舉例如二正丁胺、二環己基胺、單乙醇胺等胺類；二乙二醇、聚乙二醇、卵磷脂、1,2,4-苯三酸三烯丙酯、脂肪族羧酸或芳香族羧酸的鋅化合物等活性劑；過氧化鋅調整物；十八烷基三甲基溴化銨、合成水滑石、特殊四級銨化合物。

【0055】 於共聚合體組成物含有活性劑的情況，活性劑之調配量係相對於共聚合體(A)100 質量份，通常為 0.2~10 質量份、較佳 0.3~5 質量份。

作為本發明之共聚合體組成物的製造方法，例如藉由班佰里混合機、捏合機、密閉混合器等密閉混合機類，將共聚合體(A)、化合物(C)、氧化鎂、進而二烷基胺甲酸金屬鹽、礦物油系軟化劑(B)、鹼性二氧化矽、及視需要之填充材、加工助劑、交聯助劑等，依 80~170°C之溫度混練 2~20 分鐘。接著，對所得摻合物，使用開放式輥般之輥類或捏合機，添加交聯劑、軟化劑、交聯助劑、硫化促進劑等添加劑，並視需要追加混合硫化促進劑、交聯助劑，依輥溫度 40~80°C混練 5~30 分鐘後，進行分出而可調製。

又，在上述密閉混合機類之混練溫度較低的情況，亦可將共聚合

體橡膠(A)等與二異丙苯基過氧化物同時進行混練。

【0056】

《可熔融成形之氟樹脂》

「可熔融成形」係意指顯示熔融流動性。

所謂「顯示熔融流動性」係指於負重 5kg 之條件下，於樹脂熔點以上之溫度下，存在 MFR(熔融流動速率，Melt Flow Rate)為 0.1~1,000 g/10 分鐘之範圍內的溫度。

所謂「熔點」係指對應至藉示差掃描熱量測定(DSC)法所測定之熔解波峰之極大值的溫度。

【0057】 於含有形成本發明積層體之一層的可熔融成形之氟樹脂(以下有時稱為「氟樹脂」)的層中，構成層之可熔融成形之氟樹脂為各種公知之可熔融成形之氟樹脂，可舉例如四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚合體(PFA)、具有氯三氟乙烯(CTFE)單位之共聚合體(CTFE 共聚合體)、三氟乙烯·六氟丙烯共聚合體(FEP)、四氟乙烯·乙烯共聚合體(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、氯三氟乙烯·乙烯共聚合體(ECTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、及聚氟乙烯(PVF)、四氟乙烯·六氟丙烯·偏二氟乙烯共聚合體(THV)、四氟乙烯·偏二氟乙烯共聚合體等。

【0058】 此等可熔融成形之氟樹脂中，較佳為具有氯三氟乙烯(CTFE)單位之共聚合體(CTFE 共聚合體)、四氟乙烯·乙烯共聚合體(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯·偏二氟乙烯共聚合體(THV)、四氟乙烯·偏二氟乙烯共聚合體；更佳為具有氯三氟乙烯(CTFE)單位之共聚合體(CTFE 共聚合體)及四氟乙烯·六氟丙烯·偏二氟乙烯共聚合體(THV)，最佳為具有氯三氟乙烯(CTFE)單位之共聚

合體(CTFE 共聚合體)。

【0059】 上述 PCTFE 係氯三氟乙烯之均聚物。

作為 CTFE 共聚合體，較佳係含有來自 CTFE 之共聚合單位(CTFE 單位)，與選自由四氟乙烯(TFE 單位)、六氟丙烯(HFP 單位)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE 單位)、偏二氟乙烯(VdF 單位)、氟乙烯、六氟異丁烯、式： $\text{CH}_2=\text{CX}^1(\text{CF}_2)_n\text{X}^2$ (式中， X^1 為 H 或 F， X^2 為 H、F 或 Cl， n 為 1~10 之整數)所示單體、乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氯乙烯及偏二氯乙烯所構成之群之至少 1 種單位所衍生之共聚合單位。

【0060】 作為 CTFE 共聚合體，更佳係含有 CTFE 單位與選自由 TFE、HFP 及 PAVE 所構成之群之至少 1 種單位所衍生的共聚合單位；又更佳係實質上僅由此等共聚合單位所構成。又，由燃料低穿透的觀點而言，較佳係不含乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯等具有 CH 鍵的單體。全鹵聚合物雖然通常與橡膠間之接黏困難，但根據本發明之構成，即使氟樹脂為全鹵聚合物，含有氟樹脂之層與含有乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物之層的層間接黏仍牢固。

【0061】 CTFE 共聚合體較佳係具有總單體單位之 10~90 莫耳% 的 CTFE 單位。

作為 CTFE 共聚合體，特佳係包含 CTFE 單位、TFE 單位及來自可與此等進行共聚合之單體(α)的單體(α)單位者。

【0062】 上述「CTFE 單位」及「TFE 單位」係於 CTFE 共聚合體之分子構造上，分別為來自 CTFE 之部分(-CFCF₂-)、來自 TFE 之部分(-CF₂-CF₂-)，上述「單體(α)單位」同樣地係於 CTFE 系共聚合體之分子構造上加成單體(α)而成的部分。

【0063】 作為單體(α)，若為可與 CTFE 及 TFE 進行共聚合之單位

則無特別限定，較佳係乙烯(Et)、偏二氟乙烯(VdF)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^{\text{f}^1}$ (式中， R^{f^1} 為碳數 1~8 之全氟烷基)所示全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、 $\text{CX}^3\text{X}^4=\text{CX}^5(\text{CF}_2)_n\text{X}^6$ (式中， X^3 、 X^4 及 X^5 可為相同或相異，為氫原子或氟原子； X^6 為氫原子、氟原子或氯原子； n 為 1~10 之整數)所示乙烯基單體、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{R}^{\text{f}^2}$ (式中， R^{f^2} 為碳數 1~5 之全氟烷基)所示烷基全氟乙烯基醚衍生物等；其中，較佳為選自由 PAVE、上述乙烯基單體及烷基全氟乙烯基醚衍生物所構成之群的至少 1 種，更佳為選自由 PAVE 及 HFP 所構成之群之至少 1 種。

【0064】 作為上述烷基全氟乙烯基醚衍生物， R^{f^2} 較佳為碳數 1~3 之全氟烷基，更佳為 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

【0065】 CTFE 共聚合體中，CTFE 單位與 TFE 單位之比率係相對於 CTFE 單位為 15~90 莫耳%，TFE 單位為 85~10 莫耳%；更佳係 CTFE 單位為 20~90 莫耳%，TFE 單位為 80~10 莫耳%。又，更佳係由 CTFE 單位 15~25 莫耳%、與 TFE 單位 85~75 莫耳%所構成者。

【0066】 CTFE 共聚合體較佳係 CTFE 單位與 TFE 單位之合計為 90~99.9 莫耳%，單體(α)單位為 0.1~10 莫耳%。若單體(α)單位未滿 0.1 莫耳%，則成形性、耐環境應力破裂性及耐燃料裂解性容易劣化；若超過 10 莫耳%，則燃料低穿透性、耐熱性、機械特性有劣化傾向。

【0067】 本發明之氟樹脂較佳為 PCTFE 或 CTFE-TFE-PAVE 共聚合體，最佳為 CTFE-TFE-PAVE 共聚合體。

上述 CTFE-TFE-PAVE 共聚合體，係指實質上僅由 CTFE、TFE 及 PAVE 所構成的共聚合體。PCTFE 及 CTFE-TFE-PAVE 共聚合體係不存在直接鍵結於構成主鏈之碳原子上的氫原子，不進行去氟化氫化反應。

【0068】 作為上述 PAVE，可舉例如全氟(甲基乙烯基醚)、(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟(丁基乙烯基醚)等；其中較佳為選自由 PMVE、PEVE 及 PPVE 所構成之群的至少 1 種。

【0069】 PAVE 單位較佳係總單體單位之 0.5 莫耳%以上，較佳 5 莫耳%以下。

CTFE 單位等之構成單位，係藉由進行 ^{19}F -NMR 分析所得之值。

【0070】 作為四氟乙烯・六氟丙烯・偏二氟乙烯共聚合體 (THV)，由 VdF 含有率較少時則燃料低穿透性優越方面而言，TFE、HFP 及 VdF 之共聚合比例 (莫耳%) 較佳為 TFE/HFP/VdF=50~95/0.1~10/0.1~40；更佳 TFE/HFP/VdF=70~90/0.1~10/0.1~25。又，TFE/HFP/VdF 共聚合體亦可含有其他單位 0~20 莫耳%。作為其他單體，可舉例如四氟乙烯、六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、氯三氟乙烯、2-氯五氟戊烯、經過氟化之乙烯基醚(例如 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 等全氟烷氧基乙烯基醚)等含氟單體、全氟烷基乙烯基醚、全氟-1,3-丁二烯、三氟乙烯、六氟異丁烯、氟乙烯、乙烯、丙烯及烷基乙烯基醚所構成之群的至少一種單體等；較佳為全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)。作為四氟乙烯・六氟丙烯・偏二氟乙烯共聚合體的熔點，由燃料低穿透性方面而言，較佳為 $110^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 、更佳 $160^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 、又更佳 $200^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 。

【0071】 作為四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)，TFE 單位係相對於總聚合單位，較佳為 62 莫耳%以上、更佳 63 莫耳%以上。又，較佳

為 67 莫耳%以下、更佳 66 莫耳%以下。又，具有來自可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體之聚合單位者亦為較佳。作為可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體，較佳係例如選自由下述所構成之群之至少 1 種之含氟乙烯基單體(d)；

下式(1)：



所示單體，

下式(2)：



所示單體，

下式(3)：



所示單體，及

下式(4)：

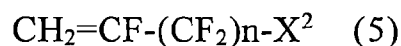


所示單體。式(1)~(4)中， X^1 表示氫原子或氟原子， Rf^1 表示亦可含有醚鍵結性氧原子的氟烷基。作為 Rf^1 ，較佳為亦可含有碳數 1~8 之醚鍵結性氧原子的氟烷基。作為 Rf^1 ，更佳為碳數 1~6 之氟烷基，特佳為碳數 1~4 之氟烷基。

【0072】 作為上式(1)~(4)所示含氟乙烯基單體(d)的具體例，可舉例如 1,1-二氫全氟丙烯-1、1,1-二氫全氟丁烯-1、全氟(1,1,5-三氫-1-戊烯)、1,1,7-三氫全氟庚烯-1、1,1,2-三氫全氟己烯-1、1,1,2-三氫全氟辛烯-1、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基乙烯基醚、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、六氟丙烯、全氟丁烯-1、3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙烯-1

等。

【0073】 作為上述可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體，其中較佳為下式(5)：



(式中， X^2 為 H 或 F， n 為 1~10 之整數。)

所示含氟乙烯基單體(e)。上述 n 更佳為 1~3 之整數。作為上述可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體，更佳為選自由全氟(1,1,5-三氫-1-戊烯)、及 1,1-二氫全氟丙烯-1 所構成之群的至少 1 種之含氟乙烯基單體。

【0074】 作為四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)，較佳為選自由乙烯/TFE 共聚合體、及乙烯/TFE/含氟乙烯基單體(d)共聚合體所構成之群之至少 1 種聚合物。

【0075】 作為四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)，較佳為乙烯/四氟乙烯/(式(1)所示含氟乙烯基單體)共聚合體，更佳為乙烯/四氟乙烯/含氟乙烯基單體(e)共聚合體。又，本說明書中，乙烯/四氟乙烯/含氟乙烯基單體(e)共聚合體係意指由來自乙烯之聚合單位、來自 TFE 之聚合單位、及來自含氟乙烯基單體(e)之聚合單位所構成的共聚合體。

【0076】 四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)中，來自乙烯及 TFE 之聚合單位係相對於總聚合單位，合計為 90~99.9 莫耳%、更佳 95~99.9 莫耳%、又更佳 96~99.8 莫耳%。

【0077】 四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)中，來自上述可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體的聚合單位，係相對於總聚合單位較佳為 0.1~10 莫耳%、更佳 0.1~5 莫耳%、特佳 0.2~4 莫耳%。

【0078】 在四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)為具有來自可與乙烯及 TFE 進行共聚合之單體之聚合單位的情況，相對於總聚合單位，

乙烯單位較佳為 30~39.9 莫耳%、更佳 36~39.8 莫耳%。

【0079】 四氟乙烯・乙烯共聚合體(ETFE)亦可為於聚合物之主鏈末端及/或側鏈，導入了選自由羰基、羥基、雜環及胺基所構成之群之至少 1 種反應性官能基者。

【0080】 較佳係 TFE 單位與乙烯單位之莫耳比(TFE 單位/乙烯單位)為 20~90/80~10 的共聚合體。更佳之莫耳比為 37~85/63~15，再更佳之莫耳比為 38~80/62~20。

【0081】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，係含有偏二氟乙烯單位，且偏二氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 10.0~100 莫耳%。偏二氟乙烯單位較佳係構成上述氟樹脂之總單體單位的 10.0~70.0 莫耳%。

【0082】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，較佳係進一步含有四氟乙烯單位。此時，偏二氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 10.0~70.0 莫耳%，四氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 30.0~85.0 莫耳%。更佳係偏二氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 15.0~60.0 莫耳%，四氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 40.0~85.0 莫耳%。

【0083】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，更佳係含有四氟乙烯單位、以及選自由式(1)及式(2)所示乙烯性不飽和單體所構成之群之至少 1 種乙烯性不飽和單體單位。

【0084】 式(1)： $CX^{11}X^{12}=CX^{13}(CX^{14}X^{15})_nX^{16}$

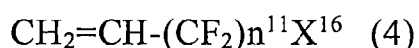
(式中， $X^{11}\sim X^{16}$ 為相同或相異地表示 H、F 或 Cl， n^{11} 表示 0~8 之整數。其中，四氫乙烯及偏二氟乙烯除外。)

式(2)： $CX^{21}X^{22}=CX^{23}-O(CX^{24}X^{25})_nX^{26}$

(式中， $X^{21} \sim X^{26}$ 為相同或相異地表示 H、F 或 Cl， n^{21} 表示 0~8 之整數。)

作為式(1)所示乙烯性不飽和單體，較佳為選自由 $CF_2=CFCI$ 、 $CF_2=CF CF_3$ 、下式(3)： $CH_2=CF-(CF_2)n^{11}X^{16}$ (3)

(式中， X^{16} 及 n^{11} 與上述相同)、及下式(4)：



(式中， X^{16} 及 n^{11} 與上述相同)所構成之群之至少 1 種；更佳為選自由 $CF_2=CFCI$ 、 $CH_2=CF CF_3$ 、 $CH_2=CH-C_4F_9$ 、 $CH_2=CH-C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CF-C_3F_6H$ 及 $CF_2=CF CF_3$ 所構成之群的至少 1 種；又更佳為選自由 $CF_2=CFCI$ 、 $CH_2=CH-C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CF-C_3F_6H$ 及 $CH_2=CF CF_3$ 所構成之群的至少 1 種。

【0085】 作為式(2)所示乙烯性不飽和單體，較佳為選自由 $CF_2=CF-OCF_3$ 、 $CF_2=CF-OCF_2CF_3$ 及 $CF_2=CF-OCF_2CF_2CF_3$ 所構成之群之至少 1 種。

【0086】 在上述氟樹脂進一步具有四氟乙烯單位及上述乙烯性不飽和單體的情況，偏二氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 10.0~49.9 莫耳%，四氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 50.0~85.0 莫耳%，乙烯性不飽和單體單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 0.1~5.0 莫耳%。更佳係偏二氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 25.0~49.9 莫耳%，四氟乙烯單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 50.0~70.0 莫耳%，乙烯性不飽和單體單位為構成上述氟樹脂之總單體單位的 0.1~5.0 莫耳%。

【0087】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，較佳係含有 55.0~90.0 莫耳%之四氟乙烯、5.0~44.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~10.0

莫耳%之式(1)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。更佳係含有 55.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、10.0~44.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~5.0 莫耳%之式(1)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。又更佳係含有 55.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、13.0~44.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~2.0 莫耳%之式(1)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。

【0088】 由氟樹脂之低穿透性優越而言，式(1)所示之乙烯性不飽和單體較佳為選自由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 及 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_3\text{F}_6\text{H}$ 所構成之群之至少 1 種單體。更佳係式(1)所示之乙烯性不飽和單體較佳為選自由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 及 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_3\text{F}_6\text{H}$ 所構成之群之至少 1 種單體，且氟樹脂為含有 55.0~80.0 莫耳%之四氟乙烯、19.5~44.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~0.6 莫耳%之式(1)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。

【0089】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，亦可為含有 58.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、10.0~41.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~5.0 莫耳%之式(1)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。

【0090】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，亦可為含有 55.0~90.0 莫耳%之四氟乙烯、9.2~44.2 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~0.8 莫耳%之式(2)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。更佳為含有 58.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、14.5~39.9 莫耳%之偏二氟乙烯、及 0.1~0.5 莫耳%之式(2)所示之乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。

【0091】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，較佳為含有 55.0~90.0 莫耳%之四氟乙烯、5.0~44.8 莫耳%之偏二氟乙烯、0.1~10.0

莫耳%之式(1)所示乙烯性不飽和單體及 0.1~0.8 莫耳%之式(2)所示乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。更佳為含有 55.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、9.5~44.8 莫耳%之偏二氟乙烯、0.1~5.0 莫耳%之式(1)所示乙烯性不飽和單體及 0.1~0.5 莫耳%之式(2)所示乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。又更佳為含有 55.0~80.0 莫耳%之四氟乙烯、19.8~44.8 莫耳%之偏二氟乙烯、0.1~2.0 莫耳%之式(1)所示乙烯性不飽和單體及 0.1~0.3 莫耳%之式(2)所示乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。在本發明之氟樹脂具有此組成時，係低穿透性優越。

【0092】 作為四氟乙烯・偏二氟乙烯共聚合體，亦可為含有 58.0~85.0 莫耳%之四氟乙烯、9.5~39.8 莫耳%之偏二氟乙烯、0.1~5.0 莫耳%之式(1)所示乙烯性不飽和單體及 0.1~0.5 莫耳%之式(2)所示乙烯性不飽和單體的共聚合單位的共聚合體。

本發明之氟樹脂亦可為於聚合物之主鏈末端及/或側鏈導入了選自由羰基、羥基、雜環基及胺基所構成之群之至少 1 種反應性官能基者。

【0093】 本說明書中，「羰基」係由碳-氧雙鍵所構成的碳 2 價基，以由-C(=O)-所示者為代表。作為上述含羰基的反應性官能基並無特別限定，可舉例如碳酸酯基、羧酸鹵化物基(鹵化甲醯基)、甲醯基、羧基、酯鍵(-C(=O)O-)、酸酐鍵(-C(=O)O-C(=O)-)、異氰酸酯基、醯胺基、醯亞胺基(-C(=O)-NH-C(=O)-)、胺基甲酸乙酯鍵(-NH-C(=O)O-)、胺甲醯基(NH₂-C(=O)-)、胺甲醯氧基(NH₂-C(=O)O-)、脲基(NH₂-C(=O)-NH-)、草醯胺醯基(NH₂-C(=O)-C(=O)-)等含有羰基作為化學構造上一部分者。

【0094】 醯胺基、醯亞胺基、胺基甲酸乙酯鍵、胺甲醯質、胺甲醯氧基、脲基、草醯胺醯基等中，鍵結於其氮原子的氫原子亦可例如由烷基等烴基所取代。

【0095】 由導入容易之觀點、氟樹脂具有適度耐熱性與較低溫下之良好接黏性的觀點而言，反應性官能基較佳係醯胺基、胺甲基醯、羥基、羧基、碳酸酯基、羧酸鹵化物基、酸酐鍵，更佳為醯胺基、胺甲基醯基、羥基、碳酸酯基、羧酸鹵化物基、酸酐鍵。

【0096】 作為可熔融成形之氟樹脂的熔點，較佳為 150°C~320°C、更佳 160°C~270°C、又更佳 200°C~260°C、最佳 230°C~260°C。

【0097】 本發明中，可熔融成形之氟樹脂之熔點係使用 Seiko 型 DSC 裝置，記錄依 10°C/min 之速度進行升溫時的融解波峰，依對應至極大值之溫度所得的值。

【0098】 可熔融成形之氟樹脂之 MFR 係於負重 5kg 之條件下，於視氟樹脂種類所決定的測定溫度(例如，THV 的情況為 265°C，於具有 ETFE 或 CTFE 單位之聚合體的情況為 297°C)下，較佳為 1g/10 分鐘~100g/10 分鐘、更佳 5g/10 分鐘~60g/10 分鐘、又更佳 11g/10 分鐘~40g/10 分鐘、最佳 20g/10 分鐘~35g/10 分鐘。

【0099】 本發明中，MFR 係依照 ASTM D1238，使用熔融指數測定儀，依由內徑 2mm、長 8mm 之噴嘴每 10 分鐘流出之聚合物之質量(g/10 分鐘)所得的值。

【0100】 又，氟樹脂可藉由懸濁聚合、溶液聚合、乳化聚合、塊狀聚合等習知公知聚合方法獲得。上述聚合中，溫度、壓力等各條件、聚合起始劑或其他添加劑，可配合氟系聚合體之組成或量而適當設定。

【0101】 氟樹脂可配合目的或用途而在不損及其性能之範圍內，進一步調配無機質粉末、玻璃纖維、碳粉末、碳纖維、金屬氧化物等各種填充劑。

【0102】 例如，為了進一步減低燃料穿透性，亦可添加蒙脫土、鋁膨潤石、皂石、鐵膨潤石、鋰膨潤石、矽鈉鋅鋁石、矽鎂石等之膨潤石系的層狀黏土礦物，或雲母等具有高長寬比的微小層狀礦物。

【0103】 又，為了賦予導電性，亦可添加導電性填充材。作為導電性填充材並無特別限定，可舉例如金屬、碳等之導電性單體粉末或導電性單體纖維；氧化鋅等之導電性化合物之粉末；表面導電化處理粉末等。於調配導電性填充材的情況，較佳係進行熔融混練而事先製作顆粒。

【0104】 作為導電性單體粉末或導電性單體纖維並無特別限定，可舉例如銅、鎳等之金屬粉末；鐵、不鏽鋼等金屬纖維；碳黑、碳纖維、日本專利特開平 3-174018 號公報等記載之碳原纖維等。

【0105】 表面導電化處理粉末係對玻璃珠、氧化鈦等非導電性粉末之表面進行導電化處理而得的粉末。

作為表面導電化處理之方法並無特別限定，可舉例如金屬濺鍍、無電解鍍覆等。

【0106】 導電性填充材中，碳黑係由經濟性或防止靜電累積的觀點而言較有利而適合使用。

調配導電性填充材而成之氟樹脂組成物的體積電阻較佳為 $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。更佳下限為 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳上限為 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

又，填充劑之外，亦可調配熱穩定化劑、補強劑、紫外線吸收劑、顏料、其他任意添加劑。

【0107】

<積層體>

本發明之積層體係使含有上述共聚合體組成物之層與含有上述可熔融成形之氟樹脂之層積層而成的積層體。

本發明之積層體可藉由將含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層進行積層而製造。本發明之積層體可於含有氟樹脂之層之兩側積層含有共聚合體組成物之層，亦可於含有共聚合體組成物之層之兩側積層含有氟樹脂之層。

【0108】 含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層的積層，可為將含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層分別成形後藉由壓黏等手段進行積層的方法、將含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層同時成形並積層的方法、於含有共聚合體組成物之層塗佈含有氟樹脂之層的方法的任一者。

【0109】 於將含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層分別成形後藉由壓黏等手段進行積層的方法中，氟樹脂之成形方法與共聚合體組成物之成形方法可分別採用單獨之成形方法。

【0110】 含有共聚合體組成物之層的成形，可將共聚合體組成物藉由加熱壓縮成形法、轉移成形法、擠出成形法、射出成形法、研光成形法、塗裝法等而作成片材狀、管狀等各種形狀之成形體。

【0111】 含有氟樹脂之層可藉由加熱壓縮成形、熔融擠出成形、射出成形、塗裝(包括粉體塗裝)等方法成形。成形時可使用通常利用的氟樹脂之成形機、例如射出成形機、吹塑成形機、擠出成形機、各種塗裝裝置等，可製造片材狀、管狀等各種形狀的積層體。此等之中，由生產性優越的觀點而言，較佳為熔融擠出成形法。

【0112】 又，如後述，在對含有氟樹脂之層積層其他聚合物層的情況，可應用多層擠出成形、多層吹塑成形、多層射出成形等成形方

法，可作成多層管、多層軟管、多層槽等之多層成形品。

【0113】 作為將含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層同時成形並積層的方法，可舉例如使用共聚合體組成物與形成含有氟樹脂之層的氟樹脂，藉由多層壓縮成形法、多層轉移成形法、多層擠出成形法、多層射出成形法、聚合(doubling)等方法於成形之同時進行積層的方法。此方法中，由於可將含有屬於未硫化成形體之共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層同時積層，故不需要使含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層密黏的步驟，又，適合於在其後硫化步驟中獲得牢固的接黏。

【0114】 本發明之積層體亦可為含有未硫化之共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層的積層體，但藉由將此未加硫積層體進行硫化，可得到牢固的層間接黏力。

【0115】 亦即，本發明係關於將本發明之未硫化積層體進行加硫處理而得的使含有共聚合體組成物之層與含有氟樹脂之層進行加硫接黏的加硫積層體。

本發明之積層體具備有作為下述各種公知製品等適合的特性，例如汽車用引擎之引擎本體、主運動系統、動閥系、潤滑・冷卻系統、燃料系統、吸氣・排氣系統等驅動系之傳動系統等，底盤之轉向系統、煞車系統等，車用電裝品之基本電裝零件、控制系統電裝零件、裝備電裝零件等之要求耐熱性・耐油性・耐燃料油性・耐 LLC 性・耐蒸氣性的墊片或非接觸型及接觸型之襯墊類(自封迫緊、活塞環、開口環形迫緊、機械軸封、油封等)等之密封、風箱、膜片、軟管、管、電線。

【0116】 具體而言，可使用於以下所列記之用途。

引擎本體之汽缸頭墊片、汽缸頭保護墊片、承油盤迫緊、一般墊

片等之墊片、O 型環、迫緊、正時皮帶保護墊片等之密封件，控制軟管等軟管、引擎機架之防震橡膠、貯氫系統內之高壓閥用密封材等。主運動系統之曲柄軸密封、凸輪軸密封等之軸封等。動閥系之引擎閥之閥幹密封等。潤滑・冷卻系統之引擎機油冷卻器之引擎機油冷卻軟管、回油管、密封墊片等，或散熱器周邊之水管、真空泵之真空泵油管等。

【0117】 燃料系統之燃料泵之油封、膜片、閥等，進燃料膠管、燃料供給軟管、燃料回管、蒸氣(蒸發器)軟管等燃料管，燃料槽之罐內軟管、進料口密封、槽迫緊、槽內燃料泵機架等，燃料配管之管本體或連接件 O 型環等，燃料噴射裝置之噴射器緩衝環、噴射器密封環、噴射器 O 型環、壓力調節機膜片、止回閥類等，化油器之針閥瓣片、加速泵活塞、凸緣墊片、控制軟管等，複合控制控制裝置(CAC)之閥密封、膜片等。其中，適合作為燃料軟管及燃料槽之槽內軟管。

【0118】 吸氣・排氣系統之歧管之吸氣歧管迫緊、排氣歧管迫緊等，EGR(廢氣再循環)之膜片、控制軟管、排放控制軟管等，BPT 之膜片等，AB 閥之後燃防止閥片等，節流閥之節流體迫緊、渦輪增壓器之渦輪油管(供給)、渦輪油管(回流)、渦輪氣管、中間冷卻器軟管、輪機軸封等。

【0119】 傳動系統之傳動相關之軸承密封、油封、O 型環、迫緊、扭距轉換器軟管等 AT 之機油軟管、ATF 軟管、O 型環、迫緊類等。

【0120】 轉向系統之動力轉向油管等。

煞車系統之油封、O 型環、迫緊、煞車油管等，真空伺服之大氣閥、真空閥、膜片等，主壓缸之活塞杯(橡膠杯)等，卡鉗密封、襯套(boot)類等。

【0121】 基本電裝零件之電線(線束)之絕緣體或護套等，線束外裝零件之管等。

控制系統電裝零件的各種感應器線的被覆材料等。

裝備電裝零件之車用空調之 O 型環、迫緊、冷卻器軟管、外裝品之兩刷刮片等。

【0122】 又，除了汽車之外，可適用於下述用途，例如船舶、飛機等輸送機關的耐油、耐藥品、耐熱、耐蒸氣或耐候用的迫緊、O 型環、軟管、其他密封材、膜片、閥，或化學工廠中同樣的迫緊、O 型環、密封材、膜片、閥、軟管、輥、管、耐藥品用塗佈、襯料，化學處理領域之軟管或墊片，食品工廠機器及食品機器(包括家庭用品)中同樣的迫緊、O 型環、軟管、密封材、帶、膜片、閥、輥、管，核能廠機器中同樣的迫緊、O 型環、軟管、密封材、膜片、閥、管，OA 機器、一般工業零件中同樣的迫緊、O 型環、軟管、密封材、膜片、閥、輥、管、襯料、心軸、電線、可撓接頭、帶、橡膠板、防風雨襯條、PPC 影印機之輥刮片等。例如，PTFE 膜片之備份橡膠材由於滑性差，有於使用中減損或破裂的問題，但藉由使用本發明之積層體，可改善此問題而可適合使用。

【0123】 又，於食品橡膠密封材用途方面，習知有橡膠密封材中著香性或橡膠破片等混入至食品中的困擾，但藉由使用本發明之積層體，可改善此問題而可適合使用。作為醫藥・化學用途之使用橡膠密封材溶劑的配管之密封材，有橡膠材料於溶劑中發生膨潤的問題，但藉由使用本發明之積層體，被覆樹脂則可改善。一般工業領域方面，於改善橡膠材料之強度、滑性、耐藥品性、穿透性的目的下，可適合使用於例如橡膠輥、O 型環、迫緊、密封材等。尤其於鋰離子電池之

迫緊用途方面由於可同時維持耐藥品性與密封二者，故可適合使用。
其他，可適合使用於要求低摩擦性之滑動性的用途。

【0124】 又，作為醫療用用途，可舉例如藥栓、瓶之蓋密封、罐密封、藥用帶、藥用墊、注射器針筒迫緊、經皮吸收藥用基材、哺乳瓶等之吸口、醫療用袋、導管、輸液組、混注管、蓋襯墊、真空採血管之蓋、針筒用墊片、輸液管、醫療機器之墊片・蓋、針筒頭、索環、採血管蓋、蓋密封、迫緊、O 型環、導管導引鞘、擴張器、導引鞘、血管、人工心肺管、冠狀動脈旋轉研磨系統用管、留置針、輸液器組、輸液管、閉鎖式輸液系統、輸液袋、血液袋、血液成分分離袋、血液成分分離用袋用管、人工血管、動脈套管、支架、內視鏡處置具保護管、內視鏡頭管、內視鏡外管、咽頭部通過用引導管、冠狀動脈繞道手術用管、腸管、經皮經肝膽道引流手術用管、電子手術刀外裝管、超音波手術刀外裝管、剝離鉗外裝管、細胞培養用袋等。

【0125】 又，作為可應用本發明之積層體的離岸區用成形品，可舉例如海底油田用管或軟管(包括噴射管、原油輸送管)。此等之中，上述積層體尤其適合使用作為管或軟管。亦即，上述積層體較佳為管或軟管。管之中，於耐熱性、燃料低穿透性方面可適合利用作為汽車用之燃料配管或軟管。

【0126】 本發明中由上述積層體所構成之燃料配管可藉由通常方法製造，並無特別限制。

本發明之積層體係由上述含有共聚合體組成物之層與上述含有氟樹脂之層所構成，視用途，除了上述層之外，其他層可舉例如由丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)或其氫化物(HNBR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、氯戊二烯(CR)、丁二烯橡膠(BR)、天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)

等之二烯系橡膠，聚矽氧橡膠、丁基橡膠、表氯醇橡膠(ECO)、聚丙烯酸酯(ACM)、氟橡膠(FKM)等所構成之層。

【0127】 此等橡膠中，特佳為耐油性優越的 NBR、HNBR、ECO、ACM 及 FKM。

此等橡膠中，為了改良與上述燃料遮蔽性聚合體層間之接黏強度，亦可添加上述化合物(C)、進而氧化鎂、二烷基胺甲酸金屬鹽等。

[實施例]

【0128】 以下藉由實施例更詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

以下表示實施例及比較例所使用之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體。

【0129】

<乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體>

作為乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)，使用以下市售之乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(EPDM)。

(1)三井 EPT 9090M：ML(1+4)125°C(ASTM D1646)為 58，乙烯含量(ASTM D 3900)為 41wt%，ENB 含量(ASTM D 6047)為 14.0wt%，三井化學(股)製

(2)三井 EPT 3092M：ML(1+4)125°C(ASTM D1646)為 61，乙烯含量(ASTM D 3900)為 65wt%，ENB 含量(ASTM D 6047)為 4.6wt%，三井化學(股)製

實施例及比較例所使用之氟樹脂示於表 1。

【0130】

<氟樹脂>

【0131】 [表 1]

	組成(莫耳%)	熔點 (°C)	MFR (g/10 分鐘)	燃料穿透係數 (g · mm/m ² /day)	片材厚度 (μm)
氟樹脂(1)	CTFE/TFE/PPVE 共聚合體 21.3/76.3/2.4	248	29.2 (297°C)	0.4	120
氟樹脂(2)	CTFE 100	210	-	4.7	120
氟樹脂(3)	TFE/Et/全氟(1,1,5-三氫-1-戊烯) 64.6/33.0/2.4	220	31.2 (297°C)	5	120
氟樹脂(4)	THV (3M 製 THV500G Z)	165	10 (265°C)	10	120
氟樹脂(5)	THV (3M 製 THV815G Z)	225	12 (265°C)	2.5	120
氟樹脂(6)	TFE/VdF/ CH ₂ =CHCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃ 60.1/39.6/0.3	218	2.6 (297°C)	-	120

表 1 記載之氟樹脂等之物性，係依以下測定方法進行測定。

【0132】

<氟樹脂之物性評價>

(1)氟樹脂之組成

藉由 ¹⁹F-NMR 分析進行測定。

(2)熔點

使用 Seiko 型 DSC 裝置，記錄依 10°C/min 之速度進行升溫時的融解波峰，以對應至極大值之溫度作為熔點。

(3) MFR(熔融流動速率，Melt Flow Rate)

使用熔融指數測定儀(東洋精機製作所(股)製)，測定各種溫度、5kg 加重下由直徑 2mm、長 8mm 之噴嘴於單位時間(10 分鐘)流出之聚合物的重量(g)。

(4)單層之燃料穿透係數的測定

將樹脂顆粒分別置入直徑 120mm 之模具中，安裝於加熱為 300°C 的壓製機，依約 2.9MPa 之壓力進行熔融壓製，得到厚 0.12mm 之片材。於投入了 CE10(於異辛烷與甲苯之容量比 50：50 的混合物中混合了乙醇 10 容量%的燃料)18mL 的內徑 40mm ϕ 、高 20mm 之 SUS316 製之穿透係數測定用杯中投入所得片材，測定 60°C 下之質量變化直到 1000 小時為止。由每單位時間之質量變化、接液部之片材之表面積及片材厚度算出燃料穿透係數($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2/\text{day}$)。

【0133】

[實施例 1]

(含有 EPDM 之共聚合體組成物的調製)

作為第一階段，使用 BB-2 型班苜里混合機(神戶製鋼所製)，將 100 質量份之三井 EPT 9090M 進行純混練 30 秒，接著對其加入 50 質量份之 SRF 碳黑(旭#50G，旭 carbon(股)公司製)、20 質量份之鹼性二氧化矽(CARPLEX(註冊商標)1120，EVONIK 公司製)、5 質量份之鋅華(HAKUSUI TECH 公司製)、1 質量份之硬脂酸、10 質量份之氧化鎂(KYOWAMAG 150，協和化學工業股份有限公司)及 25 質量份之環烷系處理加工油(Sunper 4240，日本 Sun Oil 股份有限公司製)，依 140°C 混練 2 分鐘。其後，使注塞(ram)上升進行清除，再混練 1 分鐘，依約 150°C 排出，得到第一階段之調配物。

【0134】 接著，作為第二階段，將第一階段所得之調配物捲附於 8 吋輥(日本輥(股)公司製，前輥之表面溫度 50°C、後輥之表面溫度 50°C、前輥之旋轉數 16rpm、後輥之旋轉數 18rpm)，對其添加 2.0 質量份之 DBU 甲酸鹽(U-CAT SA(註冊商標)603，San-Apro(股)公司製)、2.0 質量份之 N-氧二乙烯-2-苯并噻唑基磺烯醯胺(NOCCELER MSA-G，大

內新興化學工業(股)製)、0.2 質量份之噻唑系交聯促進劑(NOCCELER MZ，大內新興化學工業(股)製)、1.0 質量份之二甲基二硫胺甲酸銅(NOCCELER TTCU，大內新興化學工業(股)製)、1.5 質量份之硫(硫，純正化學股份有限公司)混練 10 分鐘而獲得未硫化之共聚合體組成物(共聚合體調配物)。

【0135】 接著，使用上述未硫化之共聚合體組成物作成厚約 1mm 之片材，將該片材與表 1 所示厚度之氟樹脂(1)之片材重疊合，於一端部將寬約 10~15mm 之 Lumirror(商品名，聚酯片材，東麗股份有限公司製)片材(厚：10 μ m)挾持於兩片材間後，依所得片材成為厚度 1mm 之方式，插入至裝有金屬製間隔件的模具中，依 160℃壓製 45 分鐘得到積層體。

【0136】 將所得積層體切斷為寬 10mm×長 40mm×3 組的短片狀，剝除氟樹脂(1)之片材而製作成為裸端的試驗片。對此試驗片，依照 JIS K 6854-3(T 型剝離試驗)記載之方法，於 25℃依 200mm/min 之拉張速度進行剝離試驗，測定接黏強度(剝離強度)(N/cm)，算出所得 N=3 之數據的平均值，作為接黏強度。又，觀測剝離模式，依以下基準進行評價。將所得測定結果示於表 2-1。

【0137】

[實施例 2~15]

取代實施例 1 所使用之共聚合體組成物，使用表 2 所示調配劑等依實施例 1 記載方法獲得共聚合體組成物後，製作與氟樹脂(1)的積層體，求得接黏強度。

【0138】 將所得測定結果示於表 2-1 及表 2-2。

尚且，實施例 2~4 所使用之芳香系處理加工油，係 Diana Process

AH-16(商品名)、出光興産股份有限公司製。又，實施例 2 所使用之 NOCCELER BZ-P(BZ)(商品名)係二丁基二硫胺甲酸鋅、大內新興化學工業(股)。

【0139】

[比較例 1~3]

取代實施例 1 所使用之共聚合體組成物，使用表 2 所示調配劑等依實施例 1 記載之方法獲得共聚合體組成物後，製作與氟樹脂(1)的積層體，求得接黏強度。

所得測定結果示於表 2-2。

【0140】 [表 2-1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
第一階段	<調配配方>									
	9090M	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3092M	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	MgO	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	CARPLEX1120	20	20	20	50	-	20	20	20	20
	SRF Carbon(旭 50G)	50	50	50	20	50	90	90	90	90
	Sunthene4240(環烷系)	25	-	-	-	25	50	50	50	50
	AH-16(芳香系)	-	25	25	25	-	-	-	-	-
	計(質量份)	211	211	211	211	191	276	276	276	276
	DBU SA603	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0	2.0	2.5	3.0	4.0
	MSA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
第二階段	MZ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TTCU	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Bz	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
	硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	計(質量份)	216.7	216.7	218.7	218.7	198.7	281.7	282.2	282.7	283.7
	與氟樹脂(1)間之接黏強度	17	19	20	19	20	15	21	23	21
	N/cm									

【0141】 [表 2-2]

		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第一階段	<調配配方>									
	9090M	100	100	90	80	70	-	100	100	100
	3092M	-	-	10	20	30	100	-	-	-
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	MgO	10	10	10	10	10	10	10	10	-
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	CARPLEX1120	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	SRF Carbon(旭 50G)	90	90	90	90	90	90	50	50	50
	Sunthene4240(環烷系)	50	50	50	50	50	50	25	-	-
	AH-16(芳香系)	-	-	-	-	-	-	-	25	25
	計(質量份)	276	276	276	276	276	276	211	211	201
	DBU SA603	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	-	-	2.0
	MSA	1.2	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
第二階段	MZ	0.24	0.28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	TTCU	1.2	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Bz	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硫	1.8	2.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	計(質量份)	284.4	285.2	283.7	283.7	283.7	283.7	214.7	214.7	206.7
	與氟樹脂(1)間之接黏強度	21	26	26	19	26	27	無法接黏	無法接黏	無法接黏
	N/cm									

【0142】

[實施例 16]

分別使用實施例 4 所得共聚合體組成物與表 1 記載之氟樹脂 (2)~(6)，將厚約 3mm 之共聚合體組成物之片材、與表 1 所示厚度之氟樹脂片材重疊合，於一端部將寬約 10~15mm 之 PTFE 薄膜(厚：10 μ m)挾持於兩片材間後，依 160℃壓製 45 分鐘得到片材狀之積層體。

【0143】 將所得積層體切斷為寬 10mm×長 40mm×3 組的短片狀，剝除氟樹脂片材而製作成為裸端的試驗片。對此試驗片，使用通用拉伸試驗機 AUTOGRAPH(島津製作所(股)製，AGS-J 5kN)，依照 JIS-K-6256(交聯橡膠之接黏試驗方法)記載之方法，於 25℃依 50mm/min 之拉張速度進行剝離試驗，測定接黏強度，算出所得 N=3 之數據的平均值，作為接黏強度。

將所得測定結果示於表 3。

【0144】 [表 3]

與氟樹脂 (2) 間之接黏強度 (N/cm)	22
與氟樹脂 (3) 間之接黏強度 (N/cm)	18
與氟樹脂 (4) 間之接黏強度 (N/cm)	11
與氟樹脂 (5) 間之接黏強度 (N/cm)	11
與氟樹脂 (6) 間之接黏強度 (N/cm)	16

【符號說明】

無

申請專利範圍

【請求項1】 一種積層體，其包含有：含乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物的層；與含可熔融成形之氟樹脂的層；其特徵為，上述乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物係含有：乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)；相對於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，選自由 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽、1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽、1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 及 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 所構成之群之至少 1 種化合物(C)1.0~6.0 質量份；及氧化鎂 3~20 質量份；

上述乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物含有選自環烷系處理加工油及芳香族系處理加工油的礦物油系軟化劑(B)。

【請求項2】 如請求項 1 之積層體，其中，上述化合物(C)為 1,8-二吡雙環(5.4.0)十一烯-7 鹽及/或 1,5-二吡雙環(4.3.0)-壬烯-5 鹽，其相對於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，含有 1.5~6.0 質量份；並進一步含有二烷基胺甲酸金屬鹽 0.1~10 質量份。

【請求項3】 如請求項 2 之積層體，其中，二烷基胺甲酸金屬鹽為二甲基二硫胺甲酸酯之銅鹽或二丁基二硫胺甲酸酯之鋅鹽。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其中，上述乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體組成物係相對於乙烯· α -烯烴·非共軛多烯共聚合體(A)：100 質量份，進一步含有上述礦物油系軟化劑(B)25~200 質量份、及鹼性二氧化矽 0~100 質量份。

【請求項5】 如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其中，可熔融成形之氟樹脂係選自由聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯系共聚合體、及四氟乙烯／六氟丙烯／偏二氟乙烯共聚合體所構成之群之至少 1 種。

【請求項6】 如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其係於含有可熔融成形之氟樹脂之層的兩側積層含有乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物之層而成。

【請求項7】 如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其係於含有乙烯・ α -烯烴・非共軛多烯共聚合體組成物之層的兩側積層有含有可熔融成形之氟樹脂之層。

【請求項8】 一種積層體，係對請求項 1 至 7 中任一項之積層體進行硫化處理而得，其兩層經硫化接黏。

【請求項9】 一種燃料配管或軟管，係含有請求項 1 至 8 中任一項之積層體。

【請求項10】 一種樹脂積層體製品，係含有請求項 1 至 8 中任一項之積層體。