世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6
C08L 27/12, 77/00, B32B 27/08, 27/30, 27/34

A1

(11) 国際公開番号 WO 95/11940

(43) 国際公開日 1995年5月4日 (04.05.95)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01806
(22) 国際出願日 1994年10月27日(27. 10. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/272233 1993年10月29日(29. 10. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
ダイキン工業株式会社
(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)〔JP/JP〕
〒530 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;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
山本喜久(YAMAMOTO, Yoshihisa)〔JP/JP〕
山外隆文(YAMATO, Takafumi)〔JP/JP〕
清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)〔JP/JP〕
〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号
ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)
原田武志(HARADA, Takeshi)〔JP/JP〕
〒530 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
弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.)
〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号
IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国
CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND LAMINATE MADE THEREFROM

(54) 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物およびその積層体

(57) Abstract

A thermoplastic resin composition comprising (i) 5-80 wt. % of a polyamide resin, (ii) 15-90 wt. % of a fluororesin, and (iii) 1-80 wt. % of a fluororubber having a tensile modulus of 500 kg/cm^2 or less at ordinary temperature. A molding having a layer formed from the above composition has an excellent chemical resistance.

（５７）要約

（i）ポリアミド樹脂５～８０重量%、（ii）フッ素樹脂１５～９０重量%、および（iii）常温での引張弾性率５００Kg/cm^{2}以下のフッ素ゴム１～８０重量%からなる熱可塑性樹脂組成物、ならびに該熱可塑性樹脂組成物で形成される層を有する成形体は、すぐれた耐薬品性を有する。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルギナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュー・ジーランド	VN	ヴィェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明　細　書

熱可塑性樹脂組成物およびその積層体

産業上の利用分野

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその積層体に関し、さらに詳しくは、ガソリン、アルコール、酸などに対する優れた耐薬品性および不透過性を有する構造体、たとえばホース、チューブ、パイプ、シール、ガスケット、パッキング、シート、フィルム、ローラー、ボトル、タンク、容器(例えば、皿、鍋)などを成形するにあたって、単層体もしくはフッ素樹脂および／またはポリアミド樹脂との積層体を構成する材料に関する。

従来の技術

自動車燃料配管用パイプ、チューブに種々の素材が検討されているが、一般には鉄系など金属製のものが多く使用されている。

しかし最近の大気汚染防止の観点から、燃費向上のための軽量化やガソリンへのメタノール、エタノール、ＭＴＢＥ(メチルターシャリーブチルエーテル)などの添加が行われるようになったが、従来の金属製のパイプ、チューブでは重量が大きいため軽量化に対応できず、またメタノールなどが混合されたガソリンに対しては錆の発生という問題点がある。軽量で錆がでず燃料透過が少なく、しかも燃料に対する安定性を有した燃料パイプ、チューブ用材料が望まれている。

ところでフッ素樹脂は耐熱性、耐油・耐薬品性などの特長を活かした多くの分野で使用されているが、その燃料低透過性を利用して自動車用燃料配管材料としても盛んに検討されるようになった。フッ素樹脂のなかでも特にエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体は、燃料低透過性、柔軟性、

低温耐衝撃性、耐熱性に優れ、またフッ素樹脂としては比較的軽量、安価で加工性が良好であるというバランスの良さから、自動車部品特に燃料パイプ、チューブ用材料として最適といえるが、それでも通常の炭化水素系樹脂と比べると高価で、比重が大きいなどの理由でさらなる低価格化、軽量化が望まれている。

一方ポリアミド樹脂は高強度、高靭性、軽量で加工性に優れ、特に柔軟性を有するポリアミド樹脂(たとえばポリアミド１１、１２、６１０など)はホース、チューブ、パイプに広く用いられ、なかでも耐ガソリン性に優れるという特長を活かして自動車部品に多く採用されている。しかしポリアミド樹脂製のパイプ、チューブでは、軽量、錆びないという利点は有しているものの、メタノールなどが混合されたガソリンでは燃料透過性が大きくなり、さらに燃料に混在する微量水分や電子式燃料噴射装置に伴う劣化ガソリン(サワーガソリン)に対して燃料透過性の増大および強度低下などの材料劣化が問題とされている。

このような状況において、フッ素樹脂とポリアミド樹脂のブレンド物を用いた単層または多層チューブ化(特開平４－１４０５８８号公報)が試みられているが、ブレンド物からなるチューブではせいぜい配合されるフッ素樹脂の体積分率程度しか燃料透過性が低下できていない。

一方、フッ素樹脂とポリアミド樹脂を積層化することは、樹脂のなかで比較的高価なフッ素樹脂の使用量を必要最小限にしながら耐薬品性、燃料低透過性などの特性を活かすことに対し有効な手段といえるが、積層体における層間接着性は特に非粘着性の高いフッ素樹脂では困難である。したがって先の公報(即ち、特開平４－１４０５８８号公報)でもフッ素樹脂とポリアミド樹脂のブレンド物をポリアミド樹脂と積層することについては述べられているが、フッ素樹脂そのものとの積層は述べられていない。

フッ素樹脂とポリアミド樹脂の接着性を改良するものとして、接着面の表面処理を行う方法も提案されているが、具体的には内層となるフッ素樹脂の表面にナトリウム／アンモニア錯体やナトリウム／ナフタレン錯体を含む化学処理液を利用した化学的な方法や、コロナ処理などの物理的な方法が必要となり、工程が複雑である。

接着層を利用して、フッ素樹脂層とポリアミド樹脂層を有する積層体を作製する方法も提案されている(特開平４－２２４９３９号公報、特開平５－１６３０４号公報および特開平５－１９３０８２号公報)が、これらの公報で内層のフッ素樹脂層や接着層の構成材料として具体的に検討されているフッ素樹脂成分、すなわちポリフッ化ビニリデンやエチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体は、ポリアミド樹脂との同時押出を行うに好ましい成形加工温度を備え、燃料低透過性を有してはいるものの、弾性率が高いために柔軟性および低温耐衝撃性を満たすことは困難である。したがってフッ素樹脂層や接着層に対して軟質フッ素樹脂の配合による柔軟化が試みられているが、この軟質フッ素樹脂はフッ素ゴムと比較して弾性率が高く、充分な柔軟性を得るには配合量を多くする必要が生じるため結果として燃料透過性が増大することになる。

一方、エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体は自動車用燃料配管材料に要求される燃料低透過性、柔軟性および低温耐衝撃性を有したフッ素樹脂であるが成形加工温度がポリアミド樹脂の成形加工温度よりも１００℃近く高いため、接着層組成物の混練時およびフッ素樹脂層、ポリアミド樹脂との同時押出成形時に組成物ならびにポリアミド樹脂の熱的劣化をともなうという問題点があり、したがってこれらの公報でもエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体との同時押出による積層化については具体的な提案がなされていない。

発明の要旨

これら課題を解決するために発明者らは鋭意研究を行った結果、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂およびフッ素ゴムからなる熱可塑性樹脂組成物、および該熱可塑性樹脂組成物を用いた積層体が、ガソリン、アルコール、酸などに対する優れた耐薬品性、不透過性を有する材料として有用で、成形体、たとえばホース、チューブ、パイプ、シール、ガスケット、パッキング、シート、フィルムとして用いた場合に効果的であることを見いだし本発明を完成するに至った。

本発明は、（i）ポリアミド樹脂５～８０重量%、

（ii）フッ素樹脂１５～９０重量%、および

（iii）常温での引張弾性率が５００Kg/cm²以下のフッ素ゴム１～８０重量%

からなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、構成層のうちの少なくとも１層が前記熱可塑性樹脂組成物からなる成形体をも提供する。

発明の詳細な説明

本発明の組成物はフッ素ゴム（iii）を含むので柔軟性にすぐれており、組成物を構成する各成分の分散性も良好であるので、単体でホース、パイプ、チューブ、シール、ガスケット、シート、フィルムなどのガソリン、アルコール、酸などに対する優れた耐薬品性、不透過性を有する材料として用いることができる。

また積層体にして強度を増し、軽量化、低価格化を図るために、本発明の組成物をポリアミド樹脂と積層して利用することも可能である。一方耐薬品性、不透過性をさらに向上させるためフッ素樹脂と積層して利用することもできる。

またこれら両方の利点を活用するものとして、ポリアミド樹脂層およびフッ素樹脂層を含む積層体における接着層材料として本発明の組成物を用いることができる。

本発明の組成物に用いられるポリアミド樹脂（i）としては、脂肪族系、芳香族系を問わず公知のいかなるポリアミド樹脂を用いても良く、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体やこれらのブレンド物の中から、適時選択して利用することができる。

ポリアミド樹脂（i）の具体例は、ポリアミド6、66、46、11、12、610、612などである。柔軟性の向上目的にポリアミド樹脂に可塑剤成分が配合されていてもよい。またポリエーテルエステルアミドなどで知られるポリアミド系熱可塑性エラストマーも利用することが可能である。ポリアミド樹脂（i）の平均分子量は、通常、5,000～500,000である。

これらポリアミド樹脂のなかでも本発明の組成物が主に使用されるチューブ、ホース、パイプ用材料として要求される特性を有するという点においてはポリアミド11、12、610が好ましい。

本発明の組成物からなる層とポリアミド樹脂層との積層を考えた場合、積層されるポリアミド樹脂層と同種のポリアミド樹脂を用いる事が、接着性、共押出性の面で好ましい。さらにこの積層体を同時押出で成形する場合には、組成物の溶融粘度調整の面から、せん断速度100sec^{-1}下で250℃の溶融粘度が10～100,000poiseの粘度を有するポリアミド樹脂を選択することが好ましい。

本発明の組成物に使用されるフッ素樹脂（ii）としては熱溶融加工可能なフッ素樹脂であれば特に限定されるものではない。フッ素樹脂（ii）の

例は、たとえばテトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体(以下、ＰＦＡという)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(以下、ＦＥＰという)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(以下、ＥＴＦＥという)、ポリビニリデンフルオライド(以下、ＰＶＤＦという)、ポリクロロトリフルオロエチレン(以下、ＰＣＴＦＥという)などである。フッ素樹脂（ii）の平均分子量は、通常、２，０００～１，０００，０００である。

なお、ＰＦＡとは、テトラフルオロエチレンと式:$CF_2=CF-O-Rf$(式中、Rfは炭素数１～１０のフルオロアルキル基を表す。)で示されるフルオロアルキルビニルエーテルの少なくとも１種との共重合体であることが好ましい。ＰＦＡは、好ましくはテトラフルオロエチレン９９～９２重量％とフルオロアルキルビニルエーテル１～８重量％から成るものである。

ＦＥＰは、好ましくはテトラフルオロエチレン９６～８７重量％と、ヘキサフルオロプロピレン４～１３重量％から成る。

ＥＴＦＥは、好ましくはテトラフルオロエチレン９０～７４重量％とエチレン１０～２６重量％から成る。

フッ素樹脂（ii）は、その本質的な特性を損なわない範囲で他のモノマーを１種以上含んでもよい。他のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン(ただしＰＦＡ、ＦＥＰを除く)、ヘサキフルオロプロピレン(ただしＦＥＰを除く)、フルオロアルキルビニルエーテル(ただしＰＦＡを除く)、ビニリデンフルオライド(ただしＰＶＤＦを除く)、クロロトリフルオロエチレン(ただしＰＣＴＦＥを除く)、パーフルオロアルキル(炭素数１～１０)エチレン、パーフルオロアルキル(炭素数１～１０)アリルエーテル、および式:

$$CF_2=CF[OCF_2CFX(CF_2)_m]_nOCF_2(CF_2)_pY$$

[式中、Xはフッ素またはトリフルオロメチル基、Yはハロゲン、mは0または1の数(ただしmが1の場合、Xはフッ素に限る)、nは0～5の数、pは0～2の数を表す]

で示される化合物が挙げられる。

これらフッ素樹脂のなかでも、ポリアミド樹脂およびフッ素ゴムとの溶融混練による組成物を合成する場合には、比較的融点の低い、フッ化ビニリデン系重合体またはエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体が好ましいものとして例示される。

フッ化ビニリデン系重合体とは、ポリビニリデンフルオライド(ＰＶＤＦ)、およびビニリデンフルオライド(ＶＤＦ)とこれと共重合可能な少なくとも一種の含フッ素モノマーからなる樹脂状共重合体である。ここでビニリデンフルオライドと共重合可能な含フッ素モノマーとしてはテトラフルオロエチレン(ＴＦＥ)、ヘキサフルオロプロピレン(ＨＦＰ)、クロロトリフルオロエチレン(ＣＴＦＥ)、ヘキサフルオロイソブチレン、ヘキサフルオロアセトン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、フルオロアルキルビニルエーテルなどが代表的なものとして例示される。フッ化ビニリデン系重合体において、ビニリンデンフルオライドの量は、少なくとも８０モル%以上である。

エチレン／含フッ素オレフィン系共重合体とは、エチレン／（ＴＦＥおよび／またはＣＴＦＥ）のモル組成比が１０／９０～６０／４０である樹脂状重合体であり、それらと共重合しうる第３の含フッ素モノマーをエチレンとＴＦＥおよび／またはＣＴＦＥ全量に対して０～１５モル%含む。第３の含フッ素モノマーとしては、$CH_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CFO(CF_2)_wZ$(Zは水素原子またはフッ素原子、wは１～８の整数)、$CH_2=C(CF_3)_2$で示される少なくとも１種の化合

物が挙げられる。

このようなフッ化ビニリデン系重合体またはエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体のうちでも、ポリアミド樹脂とのブレンドおよびポリアミド樹脂との共押出を行う場合には、ポリアミド樹脂の著しい劣化を伴わない混練、成形温度範囲で充分な溶融流動性を確保するためには、せん断速度１００sec^{-1}下で２５０℃での溶融粘度が１０～１００，０００poiseの粘度を有するフッ化ビニリデン系重合体またはエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体を選択することが好ましい。

なかでも燃料低透過性を維持しながら柔軟性、低温耐衝撃性、耐熱性などに優れ、しかもポリアミド樹脂との同時多層押出により燃料パイプ、チューブを作製するのに最適であるのはせん断速度１００sec^{-1}下で２５０℃での溶融粘度が１０～１００，０００poiseの粘度を有するエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体である。エチレン／含フッ素オレフィン系共重合体の特性を損なうことなく比較的高価な第３の含フッ素モノマーの使用量を低減できる点においてエチレン対ＴＦＥのモル組成比が１０／９０～３８／６２で、それらと共重合しうる第３の含フッ素モノマーがエチレンとＴＦＥ全量に対して約０．１～５モル％含まれるエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体が最適といえる(特公昭６２－５８６１５号公報参照)。

本発明の組成物に使用されるフッ素ゴム（iii）の具体例は、フッ化ビニリデン系共重合体、エチレン／含フッ素オレフィン系共重合体、テトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体などのエラストマー状共重合体である。フッ素ゴム（iii）は、常温（２３℃）での引張弾性率が５００Kg／cm^2以下、好ましくは３００Kg／cm^2以下、より好ましくは１００Kg／cm^2以下、最も好ましくは５～５０Kg／cm^2のものである。５００Kg／cm^2を

超えると組成物自体の弾性率を効果的に下げることができず耐衝撃性が低下する。なおここでいう常温での引張弾性率とは、ＡＳＴＭ　Ｄ６３８のような通常の引張試験における応力－歪曲線の初期微小歪部分の傾斜より計算された弾性率を指すが、約１００Kg／cm²以下のような低弾性率のものではＪＩＳ　Ｋ６３０１で示される低伸長応力（たとえば１００％伸長応力）でも代用されるものである。フッ素ゴム（iii）の平均分子量は、通常、2,０００～1,０００,０００である。

このうちフッ化ビニリデン系エラストマー状共重合体とはビニリデンフルオライド(ＶＤＦ)とこれと共重合可能な少なくとも一種の含フッ素モノマー［テトラフルオロエチレン(ＴＦＥ)、ヘキサフルオロプロピレン(ＨＦＰ)、クロロトリフルオロエチレン(ＣＴＦＥ)、ヘキサフルオロイソブチレン、ヘキサフルオロアセトン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、フルオロアルキルビニルエーテルなど］の共重合体である。フッ化ビニリデン系エラストマー状共重合体の例は、ＶＤＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶＤＦ／ＣＴＦＥ共重合体、ＶＤＦ／ＴＦＥ／(ＨＦＰまたはＣＴＦＥ)の三元共重合体である。ＶＤＦ／ＨＦＰ共重合体において、ＶＤＦは４０～８０モル%、ＨＦＰは２０～６０モル%であることが好ましい。ＶＤＦ／ＣＴＦＥ共重合体において、ＶＤＦは４０～８０モル%、ＣＴＦＥは２０～６０モル%であることが好ましい。ＶＤＦ／ＴＦＥ／(ＨＦＰまたはＣＴＦＥ)の三元共重合体において、ＶＤＦは３９～８０モル%、ＴＦＥは1～４０モル%、ＨＦＰまたはＣＴＦＥは１０～６０モル%であることが好ましい。

エチレン／含フッ素オレフィン系エラストマー状共重合体とは、たとえばエチレンが約３０～９０モル%（好ましくは約４０～８０モル%）、ＴＦＥおよび／またはＣＴＦＥが約０.１～２０モル%、第３の含フッ素モ

ノマーが約１０～６０モル%の組成のエラストマー状共重合体である。第３の含フッ素モノマーとしては、$CH_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CFO(CF_2)_wZ$（Ｚは水素原子またはフッ素原子、wは１～８の整数）、$CH_2=C(CF_3)_2$で示される少なくとも１種の化合物が用いられる。

テトラフルオロエチレン／プロピレン系エラストマー状共重合体とは、テトラフルオロエチレン／プロピレンのモル組成比が９５／５～３０／７０であり、かつそれらと共重合しうる第３の含フッ素モノマーがテトラフルオロエチレンとプロピレン全量に対して０～１５モル%含まれるエラストマー状共重合体である。第３の含フッ素モノマーとしては、$CH_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CZ(CF_2)_wZ$、$CF_2=CFO(CF_2)_wZ$（Ｚは水素原子またはフッ素原子、wは１～８の整数）、$CH_2=C(CF_3)_2$で示される少なくとも１種の化合物が用いられる。

またフッ素ゴム(iii)の添加による組成物の強度低下を抑えるため、フッ素ゴム(iii)として含フッ素エラストマー性ポリマー鎖セグメント(A)と含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(B)からなる含フッ素セグメント化ポリマーを選択することも好ましい。このような含フッ素セグメント化ポリマーの代表的なものは、ラジカル発生源および炭素と結合したヨウ素を有するアイオダイド化合物の存在下にラジカル重合性の不飽和結合を有するモノマーの少なくとも２種をラジカル重合するに際し、前記アイオダイド化合物の炭素－ヨウ素結合間に少なくとも２種のポリマー鎖セグメントを形成せしめるように(A)、(B)各ポリマー鎖セグメントを構成すべきモノマーを逐次重合させて得られた含フッ素セグメント化ポリマーである（特公昭５８－４７２８号公報(米国特許第４，１５８，６７８号に対応。これの開示内容を参照として本願明細書に組み込む。)参照)。

含フッ素セグメント化ポリマーは、好ましくは、アイオダイド化合物として炭素数１～１６のパーハロ炭化水素であってそのハロゲン原子の少なくとも１個がヨウ素原子であり、他のハロゲン原子がフッ素原子、またはフッ素原子と塩素原子からなるもの(ただし、塩素原子が存在する場合、その数はフッ素原子の数よりも多いことはなく、かつ１個の炭素原子上には１個を超える塩素原子が存在することはない)を用い、セグメント(Ｂ)／セグメント(Ａ)の重量比が５／９５～６０／４０の直鎖状ブロック共重合体である。

このような含フッ素セグメント化ポリマーはブロック化効率が高いために柔軟性を維持しながらも熱可塑性エラストマーとしての優れた特性を有しており、しかも熱的に不安定な構造を含まないためにエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体との溶融混練時や同時多層押出時にも充分な耐熱性を有している。

含フッ素エラストマー性ポリマー鎖セグメント(Ａ)を構成する重合体として好ましいのは、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレンの共重合体、ビニリデンフルオライド／クロロトリフルオロエチレンの共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテル／テトラフルオロエチレンおよび／またはビニリデンフルオライドの共重合体である。特に好ましくはビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合体(モル比４５～９０／５～５０／０～３５)またはパーフルオロアルキル(炭素数１～３)ビニルエーテル／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライドの共重合体（モル比１５～７５／０～８５／０～８５）から選択され

た、分子量３０，０００～１，０００，０００のエラストマー状共重合体である。

一方、含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(B)として好ましいのは、フッ化ビニリデン系共重合体またはエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体であり、しかもポリアミド樹脂との混練ブレンドおよびポリアミド樹脂との同時押出成形を行う場合に、ポリアミド樹脂の著しい劣化を伴わない温度範囲で充分な溶融流動性を確保するために、せん断速度１００sec^{-1}下で２５０℃での溶融粘度が１０～１００，０００poiseの粘度を有する分子量3，０００～４００，０００のフッ化ビニリデン系共重合体またはエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体である。

このような含フッ素セグメント化ポリマーにおける含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメント（B）は、組成物に使用されるフッ素樹脂および／または組成物と積層されるフッ素樹脂と同じ成分構成であることは必ずしも必要でないが、組成物の分散性ならびにフッ素樹脂との積層時の層間接着性を向上させるためには同じ成分構成であることが望ましい。たとえばエチレン対ＴＦＥのモル組成比が１０／９０～３８／６２で、それらと共重合しうる第３の含フッ素モノマーがエチレンとＴＦＥ全量に対して約０．１～５モル%含まれる［特公昭６２－５８６１５号公報（米国特許第４，６７７，１７５号に対応。これの開示内容を参照として本願明細書に組み込む。）に示された］エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体と溶融混練および／または積層する場合には、含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメントとして第３の含フッ素モノマーを含んだエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体からなる含フッ素セグメント化ポリマー［特開昭５９－３３３１３号公報参照］を選択することが望ましいといえる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、ポリアミド樹脂（i）の量は５～８０重量％である。５重量％より少ないと機械的強度が劣り、コスト、比重の面で不充分である。８０重量％より多いと耐薬品、耐燃料油、燃料低透過性の面で劣る。ポリアミド樹脂および／またはフッ素樹脂と同時押出で積層化する場合には、充分な層間接着性が得られるので、５～５０重量％が好ましい。

フッ素樹脂（ii）の量は１５～９０重量％である。１５重量％より少ないと耐薬品、耐燃料油、燃料低透過性の面で劣る。９０重量％よりも多いと機械的強度が劣り、コスト、比重の面で不十分となる。ポリアミド樹脂および／またはフッ素樹脂と同時押出で積層化する場合には、充分な層間接着性が得られるので、４５～９０重量％が好ましい。

フッ素ゴム（iii）の量は１～８０重量％である。１重量％より少ないと、成分（i）と成分（ii）の相溶性が不十分であり、強度的に劣る。８０重量％より多いとコスト高であり、耐熱性の面でも劣る。ポリアミド樹脂および／またはフッ素樹脂と同時押出で積層化する場合には、充分な層間接着性が得られるので、１～５０重量％が好ましい。

また本発明の組成物において、ポリアミド樹脂（i）、フッ素樹脂（ii）およびフッ素ゴム（iii）との混合分散性を高め、またポリアミド樹脂層および／またはフッ素樹脂層と積層化する際の層間接着性を向上させるために、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂のそれぞれに対して親和性を有する重合体成分で構成されるブロック状またはグラフト状共重合体、例えばエポキシ基あるいはカルボン酸（無水物）基を有する単量体を含む重合体成分と（メタ）アクリル重合体成分のブロック状またはグラフト状共重合体を、本発明の組成物全量に対して１～３０重量％混合してもよい。エポキシ基またはカルボン酸（無水物）基を有する単量体を含む重合体成分の分子量

は1,000～200,000で、（メタ）アクリル重合体成分の分子量は1,000～200,000で、ブロック状またはグラフト状共重合体の分子量は2,000～400,000である。エポキシ基またはカルボン酸（無水物）基を有する単量体のブロック状またはグラフト状共重合体における割合は1～30重量%である。

本発明の樹脂組成物の調製には、通常公知の混合方法が採用されるが、たとえば各成分をV型ブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサーなどの混合機で予備混合した後、二軸押出機などの溶融混合装置を用いて混合させてペレット化し得る。

なおこうして得られた本発明の組成物からなるペレットは、通常用いられる熱可塑性樹脂の成形機、たとえば射出成形機、圧縮成形機、押出成形機などによって所望形状の成型物に成形できる。本発明の組成物が主に使用されるホース、チューブおよびパイプを生産性良く得るためには押出成形を採用することが好ましい。必要であれば、本発明の組成物からなる少なくとも1つの層を有する積層体を得ることが可能である。このような積層体を生産性良く得るには、同時共押出成形が好ましい方法である。

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲でガラス繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維などの繊維状の強化材、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレイ、カーボン粉末、グラファイト、ガラスビーズなどの無機充填材、ポリイミドなどの耐熱性樹脂、着色剤、難燃剤など通常使用される無機または有機の充填材を含んでいてもよく、その配合量は組成物の通常1～70重量%である。

本発明の組成物は、積層体において使用してもよい。

本発明の組成物からなる層を用いた積層体において、組成物に使用されるフッ素樹脂およびポリアミド樹脂と、組成物と積層されるフッ素樹脂お

よび／またはポリアミド樹脂は必ずしも同一である必要はないが、積層時の層間接着性をさらに向上させるために同一のものを選ぶことが望ましい。

自動車燃料配管材料として本発明の組成物からなる層を用いた積層体を利用する場合には、燃料低透過性、柔軟性、低温耐衝撃性を同時に満足し、しかも高価なフッ素樹脂の使用量を低減するために、ポリアミド樹脂層／組成物層／フッ素樹脂層の３層構造を有する積層体とすることが好ましい。

また配管内を循環する燃料の内部摩擦あるいは管壁との摩擦によって発生したスパークが燃料に引火することを防止するために、カーボン粉末などの導電性粉末を配合して静電防止機能を持たせたフッ素樹脂をこの３層構造におけるフッ素樹脂層に用いた積層体、またあるいは静電防止機能を持たせていないフッ素樹脂層の内側に、燃料に接する層として、静電防止機能を持たせたフッ素樹脂層を配置させた４層構造の積層体とすることも好ましいものである。

さらに、より強く安定した層間接着力を得るために本発明の組成物からなる中間層を２層以上に分割し、ポリアミド樹脂層側には本発明の範囲内で、よりポリアミド樹脂配合量の高い組成物を配し、一方フッ素樹脂層側には本発明の範囲内で、よりフッ素樹脂配合量の高い組成物を配する、すなわち２層以上の中間層において各層を構成する組成物のポリアミド樹脂配合量（またはフッ素樹脂配合量）が傾斜した構造を有する４層以上の積層体とすることも好ましい。

ここでポリアミド樹脂層を形成するポリアミド樹脂の具体例は、本発明の組成物を形成するポリアミド樹脂（i）で述べたものと同様のものである。またフッ素樹脂層を形成するフッ素樹脂の具体例は、本発明の組成物を形成するフッ素樹脂（ii）で述べたものと同様のものである。この場合の積層体におけるポリアミド樹脂層の厚さは０．０１～１０ｍｍ、組成物

層の厚さは０．０１～１ｍｍ、フッ素樹脂層の厚さは０．０１～５ｍｍが好ましい。

また保護、防汚の目的でこの積層体をさらに樹脂、ゴムで被覆することも可能である。

発明の好ましい態様

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例により本発明は限定されるものではない。なお、実施例において示される略号は次のとおりである。

略号の説明

略号	種類	溶融粘度[1] (poise)	引張弾性率[2] (Kg/cm^2)
ポリアミド樹脂			
PA1	ポリアミド12 分子量15,000 可塑剤なし	1×10^3	－
PA2	ポリアミド12 分子量35,000 可塑剤入	1×10^4	－
PA3	ポリアミド12 分子量20,000 可塑剤なし	3×10^3	－
フッ素樹脂			
FP1	エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体 E/TFEモル比35/65、融点２２５℃	2×10^4	－
FP2	エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体 E/TFEモル比45/55, 融点２５７℃	－	－
フッ素ゴム			
FE1	VDF/TFE/HFP共重合体 VDF/TFE/HFPモル比50/20/30	8×10^2	２５
FE2[3]	含フッ素セグメント化ポリマー (B)/(A)重量比15/85、融点２２０℃	3×10^4	３１
FE3[3]	含フッ素セグメント化ポリマー (B)/(A)重量比25/75、融点２２０℃	3×10^4	３６
その他			
G3	東亜合成化学工業製 レゼダGP300[4]	－	－

注：

1）溶融粘度：　東洋精機製キャピログラフ（ノズル直径2㎜、ノズル長10㎜）を用い、250℃、せんだん速度100sec^{-1}での溶融粘度を測定した。

2）引張弾性率：　ASTM　D638に準じて引張試験を行い、引張弾性率を測定した。

3）FE2、FE3は、含フッ素エラストマー性ポリマー鎖セグメント（A）がVDF／TFE／HFP共重合体であり、含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメント（B）がエチレン／TFE／HFP共重合体であるポリマー。

4）レゼダGP300：　エポキシ変性ポリスチレン（幹）－ポリメチルメタクリレート（枝）からなるグラフトポリマー。

実施例1～18および比較例1～14

（組成物の製造）

ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、フッ素ゴムを第Ⅰ表に示す割合で予備混合した後、シリンダー温度を220～240℃に設定した二軸押出機に投入してペレットを得た。

（多層シートの作成）

組成物AF1～AF18を240℃で圧縮成形して、組成物のシートを作成し、これを中間層として別に成形したポリアミド樹脂のシートとフッ素樹脂のシートの間にはさみ、240℃で3分間予熱後20Kg／cm^2で圧力を加えて3層シートとした（ポリアミド樹脂層、組成物層およびフッ素樹脂層の厚さ：それぞれ0.5mm、0.5mmおよび0.5mm）。この3層シートのポリアミド樹脂層とフッ素樹脂層をつかみ、各層間の接着性を観察した。結果を第II表および第III表に示す。

（多層チューブの作成）

組成物ＡＦ１９～ＡＦ２９を中間層とし、外層にポリアミド樹脂、内層にフッ素樹脂を配した、外径８ｍｍおよび内径６ｍｍの多層チューブ（ポリアミド樹脂層、組成物層およびフッ素樹脂層の厚さ：それぞれ０．７ｍｍ、０．１ｍｍおよび０．２ｍｍ）を、マルチマニホールドダイを備えた３種３層の同時押出により成形した。得られた多層チューブを用いて、以下の試験を行った。結果を第IV表に示す。

試験方法

１）引張強度および引張伸度

各チューブを用い、ＡＳＴＭ　Ｄ６３８に従って、室温での引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

２）接着強度

各チューブより５ｍｍ長さのテストピースを取り、室温での１８０度剥離試験により各層間の接着強度を測定した。

３）低温耐衝撃性

各チューブを用い、ＳＡＥ－Ｊ８４４に従って、試験数１０本に対する破壊数より－４０℃での耐衝撃性を測定した。

４）燃料透過速度

各チューブを３０ｃｍにカットし、市販ガソリン／メタノール（重量比８５／１５）を内部に充填して、両端をシールした。このチューブの６０℃での重量変化により燃料透過速度を測定した。

第Ⅰ表

No.	ポリアミド樹脂		フッ素樹脂		フッ素ゴム		その他		備考
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	
AF1	PA1	10	FP1	70	FE2	20			実施例1
AF2	PA1	20	FP1	50	FE2	30			実施例2
AF3	PA1	15	FP1	40	FE2	45			実施例3
AF4	PA1	45	FP1	30	FE2	25			実施例4
AF5	PA1	25	FP1	20	FE2	55			実施例5
AF6		0	FP1	50	FE2	50			比較例1
AF7	PA1	50		0	FE2	50			比較例2
AF8	PA1	15	FP1	10	FE2	75			比較例3
AF9	PA1	70	FP1	10	FE2	20			比較例4
AF10	PA1	19	FP1	66	FE2	10	G3	5	実施例6
AF11	PA1	29	FP1	47	FE2	19	G3	5	実施例7
AF12	PA1	43	FP1	38	FE2	14	G3	5	実施例8
AF13	PA1	25	FP1	28	FE2	42	G3	5	実施例9
AF14	PA1	52	FP1	19	FE2	24	G3	5	実施例10
AF15	PA1	48	FP1	47		0	G3	5	比較例5
AF16	PA1	48		0	FE2	47	G3	5	比較例6
AF17	PA1	72	FP1	9	FE2	14	G3	5	比較例7
AF18	PA1	19	FP1	9	FE2	67	G3	5	比較例8
AF19	PA3	20	FP1	64.2	FE2	15.8			実施例11
AF20	PA3	20	FP1	46.7	FE2	33.3			実施例12
AF21	PA3	25	FP1	55	FE2	15	G3	5	実施例13
〃									実施例14
AF22	PA3	15	FP1	35	FE2	50			実施例15
AF23	PA3	30	FP1	55	FE2	15			実施例16
AF24	PA3	20	FP1	64.2	FE1	15.8			実施例17
AF25	PA3	20	FP1	64.2	FE3	15.8			実施例18
AF26	PA3	25		0	FE2	75			比較例9
AF27	PA3	30	FP1	70		0			比較例10
AF28	PA3	3	FP1	60	FE2	27			比較例11
AF29	PA3	70	FP1	10	FE2	20			比較例12

第II表

多層シート結果

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
第1層	フッ素樹脂									
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1
第2層	種類	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5	AF6	AF7	AF8	AF9
	ポリアミド樹脂									
	種類	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1		PA1	PA1	PA1
	重量%	10	20	15	45	25	0	50	15	70
	フッ素樹脂									
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1		FP1	FP1
	重量%	70	50	40	30	20	50	0	10	10
	フッ素ゴム									
	種類	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2
	重量%	20	30	45	25	55	50	50	75	20
第3層	ポリアミド樹脂									
	種類	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
接着性	接着力	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	剥離部分	1[1)]	1[1)]	1[1)]	1[1)]	1[1)]	1-2[2)]	1-2[2)]	1-2[2)]	1-2[2)]

注:

1) 1:第1層内で剥離

2) 1－2:第1層と第2層の間で剥離

第III表

多層シート結果

		実施例					比較例			
		6	7	8	9	10	5	6	7	8
第1層 フッ素樹脂										
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1
第2層	種類	AF10	AF11	AF12	AF13	AF14	AF15	AF16	AF17	AF18
ポリアミド樹脂										
	種類	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
	重量%	19	29	43	25	52	48	48	72	19
フッ素樹脂										
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1		FP1	FP1
	重量%	66	47	38	28	19	47	0	9	9
フッ素ゴム										
	種類	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2		FE2	FE2	FE2
	重量%	10	19	14	42	24	0	47	14	67
その他										
	種類	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3
	重量%	5	5	5	5	5	5	5	5	5
第3層 ポリアミド樹脂										
	種類	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1	PA1
接着性	接着力	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	剥離部分	1[1]	1[1]	1[1]	1[1]	1[1]	1-2[2]	1-2[2]	1-2[2]	1-2[2]

注

1）1：第1層内で剥離

2）1－2：第1層と第2層の間で剥離

第IV表

多層チューブ結果

		実施例							
		11	12	13	14	15	16	17	18
内層	フッ素樹脂								
	種類	FP1	FP1	FP1	FP2	FP1	FP1	FP1	FP1
中間層	種類	AF19	AF20	AF21	AF21	AF22	AF23	AF24	AF25
	ポリアミド樹脂								
	種類	PA3	PA3	PA3	PA3	PA3	PA3	PA3	PA3
	重量%	20	20	25	25	15	30	20	20
	フッ素樹脂								
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1
	重量%	64.2	46.7	55	55	35	55	64.2	64.2
	フッ素ゴム								
	種類	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE2	FE1	FE3
	重量%	15.8	33.3	15	15	50	15	15.8	15.8
	その他								
	種類			G3	G3				
	重量%			5	5				
外層	ポリアミド樹脂								
	種類	PA2	PA2	PA2	PA2	PA2	PA2	PA2	PA2
引張強度	Kg／cm²	380	361	356	351	335	343	331	386
引張伸度	%	290	256	210	210	252	230	252	285
低温耐衝撃性	破壊数／10	1	0	1	2	2	2	2	1
燃料透過速度	g/m²·day	28	30	27	23	29	22	31	25
接着強度									
内層／中間層	(Kg/5mm)	1	1	0.8	0.7	0.6	0.5	0.7	>1
中間層／外層	(Kg/5mm)	>1	>1	>1	>1	0.7	>1	>1	>1

第IV表（つづき）

		比較例					
		9	10	11	12	13	14
内層	フッ素樹脂						
	種類	FP1	FP1	FP1	FP1	FP1	PA2
中間層	種類	AF26	AF27	AF28	AF29	なし	の
	ポリアミド樹脂						単層
	種類	PA3	PA3	PA3	PA3		
	重量%	25	30	3	70		
	フッ素樹脂						
	種類		FP1	FP1	FP1		
	重量%	0	70	60	10		
	フッ素ゴム						
	種類	FE2		FE2	FE2		
	重量%	75	0	27	20		
	その他						
	種類						
	重量%	0	0	0	0		
外層	ポリアミド樹脂						
	種類	PA2	PA2	PA2	PA2	PA2	
引張強度	Kg／cm²	306	369	315	365	325	371
引張伸度	%	210	250	205	261	201	290
低温耐衝撃性	破壊数／10	6	10	10	10	10	0
燃料透過速度	g/m²·day	35	25	28	29	28	>200
接着強度							
内層／中間層（Kg/5mm）		0.2	0.5	>1	<0.1	−	−
中間層／外層（Kg/5mm）		>1	>1	<0.1	>1	−	−

発明の効果

本発明により、たとえばガソリン、メタノール混合ガソリン、合成オイ

ル、アルコール、酸などに対する優れた耐薬品性、燃料低透過性を有する部品、たとえばホース、チューブ、パイプ、シール、ガスケット、パッキング、シート、フィルムに適した材料が提供できる。

請 求 の 範 囲

1．（i）ポリアミド樹脂５～８０重量%、

（ii）フッ素樹脂１５～９０重量%、および

（iii）常温での引張弾性率が５００Kg/cm²以下のフッ素ゴム１～８０重量%

からなる熱可塑性樹脂組成物。

2．（i）ポリアミド樹脂５～５０重量%、

（ii）フッ素樹脂４５～９０重量%、および

（iii）常温での引張弾性率が５００Kg/cm²以下のフッ素ゴム１～５０重量%

からなる熱可塑性樹脂組成物。

3．フッ素ゴム（iii）が、ラジカル発生源および炭素と結合したヨウ素を有するアイオダイド化合物の存在下にラジカル重合性の不飽和結合を有するモノマーの少なくとも２種をラジカル重合するに際し、前記アイオダイド化合物の炭素－ヨウ素結合間に少なくとも２種のポリマー鎖セグメントを形成せしめるように、含フッ素エラストマー性ポリマー鎖セグメント(A)と含フッ素非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(B)を構成すべきモノマーを逐次重合させて得られた含フッ素セグメント化ポリマーである請求項１または２のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

4．フッ素樹脂（ii）がエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体である請求項１～３のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

5．フッ素樹脂（ii）がせん断速度１００sec^{-1}下で２５０℃での溶融粘度が１０～１００，０００poiseの粘度を有するエチレン／含フッ素オレフィン系共重合体である請求項４に記載の熱可塑性樹脂組成物。

6．フッ素樹脂（ii）がエチレン対ＴＦＥのモル組成比が１０／９０～３８／６２で、それらと共重合しうる第３の含フッ素モノマーがエチレンとＴＦＥ全量に対して約０．１～５モル％含まれるエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体である請求項１～５のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

7．ポリアミド樹脂（i）、フッ素樹脂（ii）およびフッ素ゴム（iii）が、せん断速度１００sec^{-1}下で２５０℃での溶融粘度が１０～１００，０００poiseである請求項１～６のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

8．構成層のうちの少なくとも１層が請求項１～７のいずれかに記載の組成物からなる成形体。

9．構成層のうちの少なくとも１層が請求項１～８のいずれかに記載の組成物からなる、同時押出で成形してなるチューブ状成形体。

１０．同時押出で成形してなるチューブ状成形体が、ポリアミド樹脂層／請求項１～９のいずれかに記載の組成物からなる組成物層／フッ素樹脂層の３層構造を有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 C08L27/12, C08L77/00, B32B27/08, B32B27/30, B32B27/34
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)
Int. Cl^6 C08L27/00-27/24, C08L77/00-77/12, B32B27/08, B32B27/30, B32B27/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, A, 5-220906 (Central Glass Co., Ltd.), August 31, 1993 (31. 08. 93), Claim 3, lines 2 to 6, right column, page 8, (Family: none)	1-2, 7-10 3-6
X Y	JP, A, 4-224939 (Tokai Tire and Rubber Co., Ltd.), August 14, 1992 (14. 08. 92), Claims 1 to 2, lines 22 to 29, left column, page 3, (Family: none)	1-2, 4-10 3
X Y	JP, A, 5-16304 (Central Glass Co., Ltd.), January 26, 1993 (26. 01. 93), Claims 3 to 4, lines 32 to 37, left column, page 2 & EP, A1, 523644	1-2, 7-10 3-6
Y	JP, A, 3-185042 (Minnesota Mining & Mfg. Co.), August 13, 1991 (13. 08. 91), Line 11, upper left column to line 1, upper right column, page 4 & EP, A1, 432911	3

[X] 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 document 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
"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
"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	Date of mailing of the international search report
January 11, 1995 (11. 01. 95)	January 31, 1995 (31. 01. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 3-72552 (Daikin Industries, Ltd.), March 27, 1991 (27. 03. 91), Line 15, lower left column to line 11, upper right column, page 2 & EP, A3, 399543	3
X Y	JP, A, 5-193082 (Central Glass Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Claims 3 to 4, lines 37 to 41, left column, page 2 & EP, A1, 523644	1-2, 4-10 3
Y	JP, A, 5-96599 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), April 20, 1993 (20. 04. 93), Claim 2, (Family: none)	3

国 際 調 査 報 告

国際出願番号 PCT／JP 94／01806

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cℓ⁶ C08L27／12, C08L77／00, B32B27／08, B32B27／30, B32B27／34

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））

Int. Cℓ⁶ C08L27／00－27／24, C08L77／00－77／12, B32B27／08, B32B27／30, B32B27／34

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 1926－1995年
日本国公開実用新案公報 1971－1995年
日本国登録実用新案公報 1994－1995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）

WPI／L

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 5－220906（セントラル硝子株式会社）, 31. 8月. 1993（31. 08. 93）, 特許請求の範囲第3項, 第8頁右欄第2－6行 （ファミリーなし）	1－2, 7－10 3－6
X Y	JP, A, 4－224939（東海ゴム工業株式会社）, 14. 8月. 1992（14. 08. 92）, 特許請求の範囲第1－2項, 第3頁左欄第22－29行 （ファミリーなし）	1－2, 4－10 3

☑ 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」先行文献ではあるが、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矛盾するものではなく、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
11. 01. 95

国際調査報告の発送日
31.01.95

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
藤井 彰 印 4J 9166

電話番号 03－3581－1101 内線 3458

C（続き）．　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	関連する請求の範囲の番号
X Y	ＪＰ，Ａ，５－１６３０４（セントラル硝子株式会社）， ２６．１月．１９９３（２６．０１．９３）， 特許請求の範囲第３－４項，第２頁左欄第３２－３７行 ＆ＥＰ，Ａ１，５２３６４４	1−2，7−10 3−6
Y	ＪＰ，Ａ，３－１８５０４２（ミネソタ　マイニング　アンド　マニユファクチユアリング　カンパニー）， １３．８月．１９９１（１３．０８．９１）， 第４頁左上欄第１１行－右上欄第１行 ＆ＥＰ，Ａ１，４３２９１１	3
Y	ＪＰ，Ａ，３－７２５５２（ダイキン工業株式会社）， ２７．３月．１９９１（２７．０３．９１）， 第２頁左下欄第１５行－右上欄第１１行 ＆ＥＰ，Ａ３，３９９５４３	3
X Y	ＪＰ，Ａ，５－１９３０８２（セントラル硝子株式会社）， ３．８月．１９９３（０３．０８．９３）， 特許請求の範囲第３－４項，第２頁左欄第３７－４１行 ＆ＥＰ，Ａ１，５２３６４４	1−2，4−10 3
Y	ＪＰ，Ａ，５－９６５９９（鐘淵化学工業株式会社）， ２０．４月．１９９３（２０．０４．９３）， 特許請求の範囲第２項（ファミリーなし）	3