(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3751983号

(P3751983)

(45)発行日　平成18年3月8日(2006.3.8)　(24)登録日　平成17年12月16日(2005.12.16)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/28	(2006.01)	B32B	27/28	102
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	C
B65D 1/00	(2006.01)	B65D	1/00	B

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平5-129327
(22)出願日　平成5年5月31日(1993.5.31)
(65)公開番号　特開平6-340033
(43)公開日　平成6年12月13日(1994.12.13)
審査請求日　平成12年3月29日(2000.3.29)
審判番号　不服2001-23533(P2001-23533/J1)
審判請求日　平成13年12月28日(2001.12.28)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　秦　暢宏
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　祢宜　太一
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

合議体
審判長　石井　淑久
審判官　芦原　ゆりか
審判官　鴨野　研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

高密度ポリエチレンを内、外層とし、エチレン含量２０～８０モル%、鹸化度８０%以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体を中間層とし、該内外層と該中間層の各層間に接着性樹脂を有し、該内層の表面を、フッ素ガスを含むハロゲン系化合物と不活性ガスの混合物又は硫黄系化合物で処理し、該ハロゲン系化合物の付着量が１～１０００μｇ／ｃｍ^2 又は硫黄系化合物の付着量が０．００１～５０ｍｇ／ｃｍ^2 であるガスホール用ブロー成形容器。

【請求項２】

ハロゲン系化合物と不活性ガスの混合物の不活性ガス濃度が４０～９０容量%である請求項１記載のガスホール用ブロー成形容器。

【請求項３】

高密度ポリエチレンを内、外層とし、エチレン含量２０～８０モル%、鹸化度８０%以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体を中間層とし、該内外層と該中間層の各層間に接着性樹脂を有するブロー成形容器をオートクレーブに入れ、脱気後、フッ素ガスを含むハロゲン系化合物と不活性ガスの混合物で該容器の内表面を処理することを特徴とする請求項１記載のガスホール用ブロー成形容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は多層構造体に関し、詳しくは含酸素系有機化合物と炭化水素との混合物、例えばメタノール含有ガソリンに対する透過防止性能（バリアー性）に優れた多層構造体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、例えば、自動車等車両の燃料タンクなどのように、その軽量化および成形加工の容易化を計るべくプラスチック製のものが提案され実用化されつつある。

プラスチック製燃料タンクは、ポリエチレン製単層型が普及しているが、比較的高い透過性を有する欠点がある。これに対し、従来、ポリエチレン製タンクにスルホン処理や、フロン処理によりバリアー性を向上させる方法や、ポリエチレンにバリアー性を有する物質を混入させる方法、また、一方では、多層構造体にし、バリアー層にナイロンを用い、その両側に接着材層を介して高密度ポリエチレン層を設けた３種５層構造が提案されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、近年の環境汚染に対する規制強化の中で、大気汚染防止の観点から、さらには、ガソリンの消費節約、オクタン価改良のために米国中心に使用されているメタノール、ＭＴＢＥ（メチル・ターシャル・ブチル・エーテル）等をブレンドしたガソリン（以下ガスホールと略記することがある）やガソリンタンクの使用時に実際上避けることのできない水分混入に対して、タンク全体からのガソリン透過量が増大すると言う欠点を有しており、これらの欠点の改良が望まれている。

【０００４】

これを改良する手段として、上記ポリエチレンとナイロンとの積層体では、ピンチオフ部からの透過及び、ガスホールに対するバリアー性さらには、衝撃強度に問題がある。すなわち、衝撃強度を満足するには、バリアー層を薄くする必要があり、そのために、多層構造体全体としてのバリアー性能を大きく低下することとなる。また、ポリエチレンにナイロンを混合して同時に溶融押し出しし、ポリエチレン層中にナイロンを不連続の薄層状に分散する方法では、ガスホールに対するバリアー性が不足し、ポリエチレン単層にスルホン処理や、フッ素処理する方法では、ガスホールに対するバリアー性の不足や、ガソリン中の水分により透過性が増大する問題がある。

【０００５】

しかして、本発明の目的は、ガソリンのみならず、水分混入ガソリンおよびガスホールに対しても充分な透過防止性能と耐衝撃性を有する多層構造体を得ることにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、高密度ポリエチレンを内、外層とし、エチレン含量２０～８０モル％、鹸化度８０％以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体を中間層とし、該内外層と該中間層の各層間に接着性樹脂を有し、該内層の表面を、フッ素ガスを含むハロゲン系化合物と不活性ガスの混合物又は硫黄系化合物で処理し、該ハロゲン系化合物の付着量が１～１００μｇ／ｃｍ^2 又は硫黄系化合物の付着量が０．００１～５０ｍｇ／ｃｍ^2 であるガスホール用ブロー成形容器を提供することによって達成される。

【０００７】

本発明によれば、ハロゲン系化合物または硫黄系化合物で表面処理した高密度ポリオレフィン層をガスホール用ブロー成形容器の内層側とすることにより、多層構造体と表面処理の相乗効果が生じ、各単独の層のバリアー性よりも優れたバリアー性を得ることができ、なおかつ、多層構造の欠点であるピンチオフ部からの透過を防止し、かつバリアー性の相乗効果により、衝撃強度が低い原因とされる多層構造体のバリアー層を薄くすることが可能となり、タンク全体としてのバリアー性及び耐衝撃性を向上させることができる。

【０００８】

本発明で用いられるポリオレフィンとしては、各種のものが使用でき、例えばエチレン，

プロピレン，ブチレンなど炭素数２～８のオレフィンの１種または２種以上の重合体またはこれらのオレフィンと他のコモノマーとの共重合等を包含する。ここで、他のコモノマーとしては、酢酸ビニル、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸、アクリル酸塩などがあげられる。特にポリエチレンあるいはエチレンを含有する共重合体が好適であり、具体的には、高、中及び低密度ポリエチレンなどが挙げられる。

【０００９】

本発明において、ＥＶＯＨとはエチレン－ビニルエステル共重合体鹸化物であり、エチレン含量は２０～８０モル％が好ましく、さらに好適には２２～７０モル％であり、またビニルエステル成分の鹸化度は８０％以上が好ましく、さらに好適には８５％以上である。エチレン含量が２０モル％未満では溶融成形性が悪く、ガスバリヤー性及び熱安定性が悪くなる。本発明においてＥＶＯＨは、エチレン含量および／または鹸化度の異なる１種あるいはそれ以上のＥＶＯＨをブレンドして用いる事がより好適な場合がある。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、ＥＶＯＨに共重合成分としてビニルシラン化合物０．０００２～０．２モル％を含有する場合にも基材とそのＥＶＯＨとの溶融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルムの製造が可能なだけでなく、ＥＶＯＨ同士のブレンドに際し分散性が改善され成形性などの改善の面で有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（β－メトキシ－エトキシ）シラン、γ－メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体［例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル｛（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルメチル、エチル）など｝、ビニルピロリドン（Ｎ－ビニルピロリドンなど）を使用することもできる。また、本発明に用いるＥＶＯＨの好適なメルトインデックス（ＭＩ）（１９０℃，２１６０ｇ荷重下で測定した値；融点が１９０℃付近あるいは１９０℃を越えるものは２１６０ｇ荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックスを縦軸としてプロットし、１９０℃に外挿した値）は、０．１～５０ｇ／１０ｍｉｎ．、最適には０．５～２０ｇ／１０ｍｉｎ．である。

【００１０】

また、ＥＶＯＨに他の添加剤（可塑剤、熱安定剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂など）を本発明の目的が阻害されない範囲で使用することは、自由である。特にゲル発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系，ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩（たとえば、ステアリン酸カルシュウム、ステアリン酸マグネシュウムなど）の一種、または二種以上を０．０１～１重量％添加することは好適である。

【００１１】

ポリアミドとしては、ナイロン６，ナイロン６６，ナイロン１０，ナイロン１１，ナイロン１２、さらにはブロー成形可能なグレードとして、耐衝撃性の高い変性ポリアミド、たとえば、ポリオレフィン系エラストマー変性ポリアミド、アイオノマー変性ポリアミド、共重合ポリアミド、接着性ポリアミド等が挙げられ、さらには、非晶性ポリアミド、芳香族ポリアミド（メタキシリレンジアミンとアジピン酸との混合物など）があげられる。

【００１２】

ポリアミドの樹脂には、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂をブレンドすることも自由である。前記ＥＶＯＨとポリアミドはそれぞれ単独で用いても良いし、また、ブレンドして用いても良い。また、ＥＶＯＨ層、ポリアミド層として併用することも可能である。

【００１３】

本発明において、ポリオレフィン層の表面をハロゲン系化合物または硫黄系化合物で処理する方法としては、ガス状のハロゲン系化合物または硫黄系化合物、または該ガス状物を

溶解した溶液で処理する方法が代表例としてあげられる。ハロゲン系化合物としてはフッ素ガス、臭素ガス、塩素ガスなどがあげられるが、フッ素ガスが最適である。例えば、フッ素系化合物の処理方法としては、フッ素ガスをポリオレフィン層に直接接触させ反応させる方法も可能であるが、反応が急激過ぎ、時として試料の燃焼を引き起こす場合があるため、窒素、ヘリュウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈、例えば不活性ガス濃度４０～９０容量％で希釈して用いたり、さらには酸素ガス、空気で希釈して用いる方法が好適である。。また、反応性を促進するため、含酸素系化合物、例えばCO_2、COF_2、CF_3、ＣＯＦ、トリオキサン、金属フッ化物、水、Fe_2O_3、ＮｉＯ、ＣａＯ、ＭｇＯを併用することもできる。これらの含酸素系化合物のうちフッ素を含む化合物は単独で使用することも可能であるが、フッ素ガス、臭素ガス、塩素ガスなどと併用するのが好ましい。処理温度、圧力、時間に関しては特に制限は無いが、温度は、－２０℃～樹脂の融点付近、好ましくは、－１０℃～１２０℃、圧力は０．１～２０ａｔｍ．、好ましくは０．５～５ａｔｍ．であり、反応接触時間はフッ素ガス濃度、温度、圧力に依存するが、０．１秒～数時間の範囲が好ましい。反応の形式としては、特に制限無く、回分式の他に、ブロー成形時、インフレ成形時吹込みガスとして用いるなど連続式での処理がある。

また前記ガス状のハロゲン系化合物をフッ化メチル、塩化メチルなどの溶媒に溶解して、使用することもできる。フッ素などのハロゲンのポリオレフィン層表面への付着量は１～１０００μｇ／ｃｍ^{2}が好ましく、１～５００μｇ／ｃｍ^{2}がより好適である。

【００１４】

一方、硫黄系化合物を化学的に反応処理する方法としては、ガス状の硫黄系化合物、好適には三酸化イオウ（SO_3）を、約０．１～２０容積％含む乾燥不活性ガス、例えばN_2、CO_2、SO_2又は空気などで処理するか、あるいはフッ素ガス、塩素ガス、臭素ガスなどのハロゲン化化合物を含む乾燥不活性ガスで処理するか、さらには、SO_3などの硫黄系化合物を塩化メチレン、四塩化炭素のような液状多塩素化脂肪族炭化水素溶液などで処理した後、ガス状アンモニア又はメチルアミンの様な気相中和剤或いは、アルカリ金属又は、アルカリ土類金属の水酸化物又は対応する弱酸の塩溶液などにより中和し、乾燥洗浄する方法、また、該方法で中和した後、さらに$BaCl_2$、$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$のごときアルカリ土類金属化合物を含む溶液にて該表面を処理することが好ましく、処理温度は－２０℃～１２０℃、好適には室温～１００℃であり、また、処理時間は、１秒～数１０分、好適には１～１０分であり、単位面積当りSO_3などの硫黄系化合物のポリオレフィン層表面への付着量は通常０．００１～５０ｍｇ／ｃｍ^2、好適には０．０６～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}である。硫黄系化合物としては前記した三酸化イオウ（SO_3）が代表例なものとしてあげられる。

さらに、ポリオレフィンの表面処理の方法として、プラズマ処理が挙げられる。プラズマ処理方法は一般的に１ｍｍＨｇ以下の高真空下、フッ素、塩素、硫黄系化合物を高電圧の下でプラズマ化し、ポリオレフィン表面と反応させる手法であり、濃度制御の面で最も有効である。

【００１５】

次に本発明の多層構造体について説明する。多層構造体を得る際に使用される接着性樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸又はその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体［ポリエチレン｛低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、超低密度ポリエチレン（ＳＬＤＰＥ）｝、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステル、またはエチルエステル）共重合体］にグラフトしたものが、好適に用いられる。

【００１６】

多層構造体を得る方法としては、ポリオレフィンとＥＶＯＨおよび／またはポリアミドとを必要に応じ接着性樹脂を介してハロゲン系化合物または硫黄系化合物で処理されたポリオレフィン面が表面、とくに燃料と接触する表面に位置するように成形する方法、たとえば共押出シート成形法、共押出パイプ成形法、共押出成形法、共押出ブロー成形法などが

あげられる。多層構造体の厚み構成に関しても、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全厚みに対するＥＶＯＨおよび／またはポリアミド層の厚み比率は１～２０％程度が好適である。
ハロゲン系化合物または硫黄系化合物による処理は、多層構造体にしたあとに行なってもよいし、積層する前のポリオレフィン層に行なってもよい。
【００１７】
多層構造体の構成としては、ポリオレフィン／ＥＶＯＨ、ポリオレフィン／ポリアミド、ポリオレフィン／接着性樹脂（以下「ＡＤ」と略す）／ＥＶＯＨ、ポリオレフィン／ＡＤ／ポリアミド、ポリオレフィン／ＡＤ／ＥＶＯＨ／ＡＤ／ポリオレフィン、ポリオレフィン／ＡＤ／ポリアミド／ＡＤ／ポリオレフィン、ポリオレフィン／回収層／ＡＤ／ＥＶＯＨ、ポリオレフィン／回収層／ＡＤ／ポリアミド、ポリオレフィン／回収層／ＡＤ／ＥＶＯＨ／ＡＤ／ポリアミド、ポリオレフィン／回収層／ＡＤ／ポリアミド／ＡＤ／ポリオレフィン等が代表的なものとしてあげられる。また成形時発生するトリムなどのスクラップを熱可塑性樹脂層にブレンドしたり、別途回収層を設けて再使用される場合も多い。
【００１８】
このようにして得られた多層構造体は自動車用燃料、たとえばメタノール含有ガソリン用のタンク、パイプ素材として有効であるが、使用するにあたっては、ハロゲン系化合物、または、硫黄系化合物で処理されたポリオレフィン層が燃料と直接接するようにするのが好適である。
【００１９】
【実施例】
次に本発明を実施例および比較例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
【００２０】
実施例１
最外層に高密度ポリエチレン（以下「ＨＤＰＥ」と略す）（三井石油化学製　ハイゼックス　ＨＺ８２００Ｂ）、接着性樹脂として変性ポリエチレン（以下「ＡＤ」と略す）（三井石油化学製　アドマー　ＧＴ－３）、バリアー樹脂としてＥＶＯＨ（ａ）｛エチレン量３２モル％、鹸化度９９．６％、メルトインデックス１．６ｇ／１０分、（１９０℃、２１６０ｇ荷重）｝を用いてブロー成形により３種５層｛ＨＤＰＥ（１１６９μ）／ＡＤ（５０μ）／ＥＶＯＨ（ａ）（６３μ）／ＡＤ（５０μ）／ＨＤＰＥ（１１６９μ）｝の容器を得た。この容器をオートクレーブに入れ、１ｍｍＨｇ脱気後、窒素ガスを用いて５回置換を行い６０℃に昇温した。その後、フッ素ガス５容量％、塩素ガス５０容量％、窒素ガス４５容量％で予め混合しておいたガスを６分間導入し、容器の内表面処理を行った。処理後、５％炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄、乾燥した。得られた容器の一部を燃焼フラスコ内で燃焼後、イオンクロマト法を用いてフッ素イオン濃度、塩素イオン濃度を測定し単位面積当りの結合量を測定した結果、フッ素結合量３３μｇ／ｃｍ^2、塩素結合量１０１μｇ／ｃｍ^{2}であった。
【００２１】
実施例２
実施例１で用いたＥＶＯＨ（ａ）をＥＶＯＨ（ｂ）｛エチレン量２７モル％、鹸化度９９．６％、メルトインデックス１．５ｇ／１０分（外挿して求めた値）、１９０℃、２１６０ｇ荷重｝に変更した以外は実施例１と同様にして３種５層の容器を得た。
【００２２】
実施例３
実施例１で用いたＥＶＯＨ（ａ）の厚み比１．５％にした以外は実施例１と同様にして３種５層の容器を得た。
【００２３】
参考例１
実施例１で用いたＥＶＯＨ（ａ）をポリアミド（ナイロン６：東レ製 アラミン ＣＭ１

０４６）に変更した以外は実施例１と同様にして３種５層の容器を得た。

【００２４】

参考例２

最外層にＨＤＰＥ、接着性樹脂として変性ポリエチレン、バリアー樹脂としてＥＶＯＨ（ａ）を用いて、ブロー成形し、三種三層｛ＨＤＰＥ／ＡＤ／ＥＶＯＨ（ａ）｝の容器を得た。なお使用したＨＤＰＥ、ＡＤ、ＥＶＯＨ（ａ）は実施例１と同様であり、実施例１と同様に最外層を表面処理をした。

【００２５】

参考例３

参考例２で用いたＥＶＯＨ（ａ）をポリアミド（ＣＭ１０４６）に変更した以外は参考例２と同様にして容器を得た。

【００２６】

実施例４

ＨＤＰＥ、接着性樹脂として変性ポリエチレン、ＥＶＯＨ（ａ）にてブロー成形を行い、３種５層（ＨＤＰＥ／ＡＤ／ＥＶＯＨ（ａ）／ＡＤ／ＨＤＰＥ；ＥＶＯＨ（ａ）厚み比２．５％）の容器を得た。ここで用いたＨＤＰＥ、ＡＤ、ＥＶＯＨ（ａ）は実施例１に同じである。ここで得た容器内部に室温下乾燥窒素ガスを５分間導入し、容器内を窒素ガスで置換したのち、約１６容量％のSO_3を含有する窒素ガスを、室温で５０秒導入し、容器内をSO_3含有の窒素ガスで置換した。そして２分間、同雰囲気下に保持した。さらに室温で窒素ガスを６分間導入し、未反応SO_3ガスを押し出した。得られた容器の内部表面は、スルホン酸化され、SO_3濃度６３μｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００２７】

比較例１

実施例１で用いたＨＤＰＥにてブロー成形を行い単層プラスチック容器を得た。

【００２８】

比較例２

比較例１で得られた容器を、実施例１と同様の方法にて表面処理した。

【００２９】

比較例３

最外層にＨＤＰＥ、そして変性ポリエチレン、ＥＶＯＨ（ａ）によりブロー成形を行い、３種５層｛ＨＤＰＥ／ＡＤ／ＥＶＯＨ（ａ）／ＡＤ／ＨＤＰＥ；ＥＶＯＨ（ａ）｝の容器を得た。なお、ＨＤＰＥ、ＥＶＯＨ（ａ）、ＡＤは実施例１に同じである。

【００３０】

比較例４

比較例３にて、ＥＶＯＨ（ａ）をポリアミド（ナイロン６、ＣＭ－１０４６）に変更する以外は比較例３と同様にして容器を得た。

【００３１】

比較例５

最外層にＨＤＰＥ、そして変性ポリエチレンＥＶＯＨ（ａ）にてブロー成形を行い、３種３層（ＨＤＰＥ／ＡＤ／ＥＶＯＨ（ａ））の容器を得た。なお、ＨＤＰＥ、ＡＤ、ＥＶＯＨ（ａ）は、実施例１に同じである。

【００３２】

比較例６

比較例５のＥＶＯＨ（ａ）をポリアミド（ナイロン６、ＣＭ１０４６）に変更した以外は比較例６と同様にして容器を得た。

【００３３】

比較例７

比較例３のバリアー層ＥＶＯＨ（ａ）の厚み比を１．５％に変更した以外は比較例３と同様にして容器を得た。

【００３４】

比較例８

比較例１で得られた容器を実施例４と同様の方法にて表面処理した。以上実施例１～４、参考例１～３、比較例１～６のプラスッチク容器は、落下試験用（厚み２．５ｍｍ、容量５００ｃｃ）とバリアー試験用（厚み０．５ｍｍ、容量５００ｃｃ）の２種を作成し、以下の試験を行い表１の試験結果を得た。

【００３５】

【表１】

	多層構造体の構成 ［最右面モデルガソリンに接触］ ※数字は厚み（μ）を示す	表面処理	バリア層厚み比率 (%)	バリア試験（3週間後） モデルガソリン1 (g)	モデルガソリン2 (g)	モデルガソリン3 (g)	落下試験破損高さ (m)
実施例１	HDPE/ AD/EVOH(a)/AD/HDPE 1169 50 63 50 1169	有	2.5	0.01>	1.6	0.01>	5
実施例２	HDPE/ AD/EVOH(b)/AD/HDPE 1169 50 63 50 1169	有	2.5	0.01>	1.6	0.01>	5
実施例３	HDPE/ AD/EVOH(a)/AD/HDPE 1181 50 38 50 1181	有	1.5	0.01	1.8	0.01	8.5
実施例４	HDPE/ AD/EVOH(a)/AD/HDPE 1169 50 38 50 1169	有	1.5	0.01	1.8	0.01	8.5
参考例１	HDPE/ AD/ﾎﾟﾘｱﾐﾄﾞ/AD/HDPE 1169 50 63 50 1169	有	2.5	0.07	3.1	0.4	5
参考例２	HDPE/ AD/EVOH(a) 2400 50 50	有	2.0	0.02	2.0	0.02	5
参考例３	HDPE/ AD/ﾎﾟﾘｱﾐﾄﾞ 2400 50 50	有	2.0	0.1	3.5	0.4	6
比較例１	HDPE 2500	無	0	8.0	6.5	6.5	8.5
比較例２	HDPE 2500	有	0	0.9	5.7	1.2	8.5
比較例３	HDPE/ AD/EVOH(a)/AD/HDPE 1169 50 63 50 1169	無	2.5	0.05	3.0	0.04	5
比較例４	HDPE/ AD/ﾎﾟﾘｱﾐﾄﾞ/AD/HDPE 1169 50 63 50 1169	無	2.5	0.13	5.4	0.6	6
比較例５	HDPE/ AD/EVOH(a) 2400 50 50	無	2.0	0.06	3.8	0.05	5
比較例６	HDPE/ AD/ﾎﾟﾘｱﾐﾄﾞ 2400 50 50	無	2.0	0.17	6.8	0.8	6
比較例７	HDPE/ AD/EVOH(a)/AD/HDPE 1181 50 38 50 1181	無	1.5	0.09	5.0	0.06	8.5
比較例８	HDPE 2500	有	0	1.0	6.0	1.5	8.5

【００３６】

バリアー性試験

アルミ製カップ（直径６ｃｍ、深さ２．５ｃｍ）にモデルカソリン（注１）を２０ｍｌ注ぎ込み、上記ボトル底部を切り抜き、完全に漏れないようにカップの口に取り付け、防爆型恒温恒湿槽（４０℃、６５％ＲＨ）中に放置し、重量の経時変化を測定し、３週間後に表１に示す重量減少結果を得た。（各ガソリンｎ＝５にて測定し、平均値を表１に表示。）

注１　モデルカソリン１：トルエン／イソオクタン＝５０／５０（容量％）
　　モデルカソリン２：トルエン／イソオクタン／メタノール
　　＝４２．５／４２．５／１５（容量％）
　　モデルカソリン３：トルエン／イソオクタン／ＭＴＢＥ
　　＝４２．５／４２．５／１５（容量％）
　　（ＭＴＢＥ：メチルターシャリーブチルエーテル）

【００３７】
落下試験
上記プラスチック容器に水を充填し、コンクリート上に落下させ、破損する高さを求めた。（ｎ＝２０）

【００３８】
【発明の効果】
以上のように、本発明のハロゲン系化合物または硫黄系化合物により表面処理したポリオレフィン層を有する多層構造体は炭化水素と酸素含有有機化合物との混合物、特にメタノールやＭＴＢＥ含有ガソリンに対する透過防止性能（バリアー性）に優れ、さらに、耐衝撃性に優れており各種シート、フィルム、管、パイプなど成形材料として用いることができ、とくに、前記のガソリンを燃料とする自動車用の燃料タンク、燃料移送パイプ等の素材として有効に利用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平４－２３８０２８（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３６４７６１３（ＵＳ，Ａ）
特開平２－１１７９２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１５８５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-35/00