



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0091771  
(43) 공개일자 2014년07월22일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>B32B 25/08</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)<br/><i>C08K 3/36</i> (2006.01) <i>C08L 21/00</i> (2006.01)<br/><i>C08L 9/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7017661(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년05월19일<br/>심사청구일자 2014년06월26일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2011-7031418<br/>원출원일자(국제) 2010년05월19일<br/>심사청구일자 2011년12월29일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년06월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/058458</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/001756<br/>국제공개일자 2011년01월06일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2009-156022 2009년06월30일 일본(JP)<br/>(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/><b>다이킨 고교 가부시키키가이샤</b><br/>일본국 오사카시 기타구 나까자끼니시 2초메 4반<br/>12고우메다센터빌딩</p> <p>(72) 발명자<br/><b>마사이 도시아끼</b><br/>일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히또쓰야 1반<br/>1고 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사<br/>꾸쇼 내<br/><b>야나기구찌 도미히꼬</b><br/>일본 5668585 오사카후 세쯔시 니시히또쓰야 1반<br/>1고 다이킨 고교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사<br/>꾸쇼 내<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/><b>장수길, 이증희</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **적층체**

**(57) 요약**

본 발명은, 접착제를 사용하지 않고, 또한 고무층과 불소 수지층 각 층에 표면 처리를 실시하지 않고, 고무층과 불소 수지층이 견고하게 접착되어 있는 가황 적층체를 제공한다. 본 발명은, 고무층 (A)와, 고무층 (A) 상에 적층된 불소 수지층 (B)를 구비하는 적층체이며, 고무층 (A)는, 가황용 고무 조성물로 형성되는 층이며, 가황용 고무 조성물은, 미가황 고무 (a1), 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7염, 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7 및 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 (a2), 산화마그네슘 (a3), 및 실리카 (a4)를 함유하고, 화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 1.0질량부를 초과하고, 5.0질량부 이하이고, 불소 수지층 (B)는, 불소 중합체 조성물로 형성되는 층이며, 불소 중합체 조성물은, 클로로트리플루오로에틸렌에서 유래하는 공중합 단위를 갖는 불소 중합체 (b1)을 함유하는 것을 특징으로 하는 적층체에 관한 것이다.

(72) 발명자

**다에다 마유키**

일본 5668585 오사카후 세쓰시 니시히또쓰야 1반  
1고 다이킨 교교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
꾸쇼 내

**이나바 다케시**

일본 5668585 오사카후 세쓰시 니시히또쓰야 1반  
1고 다이킨 교교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사  
꾸쇼 내

(30) 우선권주장

JP-P-2009-179866 2009년07월31일 일본(JP)

JP-P-2010-030506 2010년02월15일 일본(JP)

JP-P-2010-104282 2010년04월28일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

고무층 (A)와, 고무층 (A) 상에 적층된 불소 수지층 (B)를 구비하는 적층체이며,

고무층 (A)는, 가황용 고무 조성물로 형성되는 층이며,

가황용 고무 조성물은, 미가황 고무 (a1),

1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7염, 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7 및 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 (a2),

산화마그네슘 (a3), 및

실리카 (a4)를 함유하고,

화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 1.0질량부를 초과하며, 5.0질량부 이하이고,

불소 수지층 (B)는, 불소 중합체 조성물로 형성되는 층이며,

불소 중합체 조성물은, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)에서 유래하는 단량체 단위를 갖는 불소 중합체 (b1)을 함유하고,

불소 중합체 (b1)는, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

상기 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체는 전체 단량체 단위의 10 내지 90몰%의 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 가황용 고무 조성물은,

황 가황계 가황제 및 퍼옥시드 가황계 가황제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가황제 (a5)를 더 함유하는 적층체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 가황용 고무 조성물은,

카르바산 금속염 및 티아졸계 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속염 (a6)을 더 함유하는 적층체.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 미가황 고무 (a1)은, 비불소 고무인 적층체.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 미가황 고무 (a1)은, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무인 적층체.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 (a2)는,

1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7, 1,8-벤질-1,8-디아자비시클로(5.4.0)-7-운데세늄클로라이드, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 나프토산염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 페놀염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 오르토프탈산염 및 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 포름산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 적층체.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 클로로트리플루오로에틸렌 공중합체는 클로로트리플루오로에틸렌 단위와, 테

트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 퍼플루오로(알킬비닐에테르)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체에서 유래하는 공중합체 단위만으로 이루어지는 것인 적층체.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 중합체 (b1)은 폴리클로로트리플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌-테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체인 적층체.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 중합체 (b1)은, 클로로트리플루오로에틸렌-테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체인 적층체.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 불소 수지층 (B)의 양측에 고무층 (A)가 적층되어 있는 적층체.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 고무층 (A)의 양측에 불소 수지층 (B)가 적층되어 있는 적층체.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 고무층 (A) 상에 또는 불소 수지층 (B) 상에, 고무층 (A) 및 불소 수지층 (B) 이외의 중합체층 (C)를 더 포함하는 적층체.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 가황 처리하여 얻을 수 있고, 고무층 (A1)과 불소 수지층 (B)가 가황 접촉되어 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 적층체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래, 최근 환경 의식의 고조로 인하여, 연료 휘발을 방지하기 위한 법 정비가 진행되어, 특히 자동차 업계에서는 미국을 중심으로 연료 휘발 억제의 경향이 현저하고, 연료 배리어성이 우수한 재료에 대한 요구가 커지고 있다.

[0003] 특히, 연료 수송 고무 호스에 있어서, 내연료 투과성을 양호하게 하기 위하여 불소 수지를 배리어층으로 한 적층 호스(배리어층 이외는 고무)가 사용되고 있지만, 최근의 환경 부하 저감에 대한 강한 요구에 따라, 배리어층에 한층 더한 연료 저투과성이 필요하게 된다. 그 수단으로서, 배리어층의 두께를 증가시키거나, 혹은 저투과에 가장 우수한 퍼할로겐계의 불소 수지를 사용한다는 수단으로 저투과성을 확보하는 것이 시도되고 있다. 그러나, 배리어층(불소 수지)의 두께를 증가시키는 것은, 호스 중량의 증가로 되고, 또한 에너지 절약의 관점에서도 불리하고, 또한 호스 자신의 굽힘성(유연성)이 손상되어, 취급성(조립성)의 관점에서도 불리하다.

[0004] 또한, 퍼할로겐계의 불소 수지를 배리어층으로서 사용하는 경우는, 상대제인 외내층의 고무와의 접착이 곤란하여, 접착성을 개선하기 위한 수지의 표면 처리나, 필름이나 테이프를 감는 방법 등의 공정이 필요하게 되어, 작업 공정의 복잡화가 발생하여 생산성이 현저하게 저하되고, 또한 대폭적인 고비용이 되는 등의 실용상 문제가 있다.

[0005] 불소 수지층과 고무층의 접착의 향상을 위해 예를 들어 특허문헌 1과 같이, 고무층에 사용되는 고무로서, 에폭시화 고무 또는 에폭시화 고무와 고무의 블렌드물을 사용하는 것이 알려져 있다. 또한, 특허문헌 2에서와 같이, 불소 수지에 고무를 직접 접착시키기 위해, 불소 수지로서 카르보닐기 등의 반응성 관능기를 갖는 열가소성 불소 수지를 사용하고, 또한 이 열가소성 불소 수지와 고무층 중 적어도 한쪽에 트리알릴이소시아누레이트와

같은 다관능성 화합물을 배합하는 것도 알려져 있다.

[0006] 특허문헌 3과 같이, NBR 등의 디엔계 고무에, DBU염 등과 함께, 황계 가황제, 카르바산 금속염 및 티아졸계 금속염 중 적어도 한쪽, 산화마그네슘을 첨가하여 이루어지는 디엔계 고무층과, 불화비닐리덴계 공중합체(THV)층이 인접한 층 구조를 구비하는 연료 호스도 알려져 있다.

[0007] 특허문헌 4 및 5와 같이, 수소 원자를 복수 포함하는 단량체가 적어도 1종 존재하는 플루오로 중합체 또는 불화비닐리덴을 필수로 하는 플루오로 중합체를 사용하여, 탈불화 수소 조성물을 혼합함으로써 플루오로 중합체층에 대한 경화성 엘라스토머 화합물의 접착성을 개량하는 것도 알려져 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평7-266501호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-22403호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2007-261079호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공표 제2001-527104호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공표 제2001-526972호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 접착제를 사용하지 않고, 또한 고무층과 불소 수지층의 각 층에 표면 처리를 실시하지 않고, 고무층과 불소 수지층이 견고하게 접착되어 있는 가황 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은, 고무층 (A)와, 고무층 (A) 상에 적층된 불소 수지층 (B)를 구비하는 적층체이며,
- [0011] 고무층 (A)는, 가황용 고무 조성물로 형성되는 층이며,
- [0012] 가황용 고무 조성물은, 미가황 고무 (a1),
- [0013] 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7염, 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7 및 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 (a2),
- [0014] 산화마그네슘 (a3), 및
- [0015] 실리카 (a4)를 함유하고,
- [0016] 화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 1.0질량부를 초과하며, 5.0질량부 이하이고,
- [0017] 불소 수지층 (B)는, 불소 중합체 조성물로 형성되는 층이며,
- [0018] 불소 중합체 조성물은, 클로로트리플루오로에틸렌에서 유래하는 공중합 단위를 갖는 불소 중합체 (b1)을 함유하는 것을 특징으로 하는 적층체에 관한 것이다.

#### 발명의 효과

[0019] 본 발명의 적층체는, 불소 수지층과 고무층을 적층하는 데 있어서, 특별히 복잡한 공정을 거치지 않고, 고무 가황 시에 화학적으로 견고한 접착이 얻어지기 때문에, 접착에 특별한 공정이 불필요하여, 저비용에 의한 성형이 가능하고, 성형도 용이하다. 또한, 압출 성형과 같은 보통의 방법으로 성형할 수 있기 때문에, 박막화도 가능하며, 유연성 면에서도 개선된다.

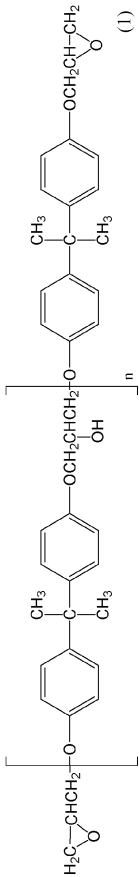
#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 적층체는, 고무층 (A)와, 고무층 (A) 상에 적층된 불소 수지층 (B)를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 이하, 각 층에 대하여 설명한다.
- [0022] (A) 고무층
- [0023] 고무층 (A)는, 가황용 고무 조성물로 형성되는 층이다.
- [0024] 가황용 고무 조성물은, 필수 성분으로서 미가황 고무 (a1), 화합물 (a2), 산화마그네슘 (a3), 및 실리카 (a4)를 포함하고, 임의 성분으로서 가황제 (a5) 및 금속염 (a6) 중 적어도 어느 하나를 더 포함해도 좋다. 특히, 가황용 고무 조성물이 미가황 고무 (a1) 및 화합물 (a2) 외에, 가황제 (a5) 및 금속염 (a6)을 포함하는 것이면, 층 (A)와 층 (B)를 더 큰 접착 강도로 접착할 수 있다.
- [0025] 미가황 고무 (a1)은 불소 고무이어도 좋지만, 내한성이 양호한 점이나, 비용 면에서 우수하므로, 비불소 고무가 바람직하다.
- [0026] 비불소 고무의 구체예로서는, 예를 들어 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR) 또는 그의 수소화물(HNBR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 클로로프렌 고무(CR), 부타디엔 고무(BR), 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR) 등의 디엔계 고무, 에틸렌-프로필렌-터모노머 공중합체 고무, 실리콘 고무, 부틸 고무, 에피클로로히드린 고무, 아크릴계 고무 등을 들 수 있다.
- [0027] 미가황 고무 (a1)로서는, 내열성, 내유성, 내후성, 압출 성형성이 양호한 점에서, 디엔계의 고무인 것이 바람직하고, NBR인 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 가황용 고무 조성물은, 고무층 (A)에 미가황 고무 (a1)과는 다른 특성을 부여하기 위해, 수지를 함유해도 좋다. 수지로서는, 예를 들어 PVC, 염소화 폴리스티렌, 클로로술폰화 폴리스티렌에틸렌, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 등을 들 수 있다. 예를 들어, 가황용 고무 조성물이 NBR과 PVC를 함유하는 경우, 내오존성을 향상시킬 수 있다. 이 경우, PVC의 배합량은, NBR 100질량부에 대하여 10 내지 70질량부가 바람직하다.
- [0029] 화합물 (a2)는, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7염(DBU염), 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5염(DBN염), 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7(DBU) 및 1,5-디아자비시클로(4.3.0)-노넨-5(DBN)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이다. 화합물 (a2)를 포함함으로써, 가황용 고무 조성물의 가황 특성을 개선할 수 있다.
- [0030] DBU염 및 DBN염으로서, DBU 또는 DBN의 탄산염, 장쇄 지방족 카르복실산염, 방향족 카르복실산염, 오르토프탈산염, p-톨루엔술폰산염, 페놀염, 페놀 수지염, 나프토산염, 옥틸산염, 올레산염, 포름산염, 페놀노블락 수지염 등을 들 수 있고, 1,8-벤질-1,8-디아자비시클로(5.4.0)-7-운데세늄클로라이드(DBU-B), 나프토산염, 오르토프탈산염, 페놀염 및 포름산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다.
- [0031] 보다 구체적으로는, 화합물 (a2)는 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7, 1,8-벤질-1,8-디아자비시클로(5.4.0)-7-운데세늄클로라이드, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 나프토산염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 페놀염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 오르토프탈산염 및 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 포름산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다.
- [0032] 화합물 (a2)로서는, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7, 1,8-벤질-1,8-디아자비시클로(5.4.0)-7-운데세늄클로라이드, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 페놀염, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 오르토프탈산염 및 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 포름산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 1,8-벤질-1,8-디아자비시클로(5.4.0)-7-운데세늄클로라이드 및 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-7의 포름산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이다.
- [0033] 화합물 (a2)로서 DBU의 나프토산염을 단독으로 사용하는 경우, 우수한 접착성을 얻기 위해서는 화합물 (a2)를 비교적 다량으로 필요로 하는 경우가 있다. 그러나, DBU-B를 사용하는 경우에는 배합량을 더 적게 할 수 있다.
- [0034] 화합물 (a2)는, DBU-B를 필수로 하는 것이 바람직하고, DBU-B 단독, DBU-B와 DBU의 페놀염의 조합, DBU-B와 DBU의 오르토프탈산염의 조합, DBU-B와 DBU의 포름산염의 조합, DBU-B와 DBU의 조합, 또는 DBU-B와 DBU의 나프토산염의 조합이 보다 바람직하다. 이와 같이, DBU-B를 필수로 함으로써, 화합물 (a2)의 사용량을 저감시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 화합물 (a2)로서는, DBU-B, DBU의 페놀염, DBU의 오르토프탈산염 및 DBU의 포름산염으로 이루어지는 군으

로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과 DBU의 나프토산염의 조합, DBU-B, 또는 DBU인 것도 바람직한 형태의 하나이다.

- [0036] 화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 1.0질량부를 초과하고, 5.0질량부 이하이다. 화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여, 1.5질량부 이상인 것이 바람직하다. 화합물 (a2)가 지나치게 적으면 접착력이 충분하지 않을 우려가 있다. 또한, 화합물 (a2)는, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여, 3.1질량부 이하인 것이 바람직하고, 3.0질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 가황제 (a5)는, 가황용 고무 조성물의 가황제에 따라서, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 미가황 고무 (a1)을 가황함으로써, 얻어지는 가황 고무층의 인장 강도 등의 기계적 강도가 향상되고, 양호한 탄성도 획득할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 사용될 수 있는 가황제로서는, 황 가황제, 폴리아민 가황제, 폴리올 가황제, 피옥시드 가황제, 이미다졸 가황제, 트리아진 가황제, 옥사졸 가황제, 티아졸 가황제 모두 채용할 수 있지만, 미가황 고무에 가황성기(큐어 사이트)가 포함되는 경우는 큐어 사이트의 종류에 따라, 또는 가황된 적층체에 부여하는 특성이나 용도에 따라 적절히 선택하면 된다.
- [0039] 가황제 (a5)로서는, 가황제에 따라서 황 가황제 가황제, 폴리아민 가황제 가황제, 폴리올 가황제 가황제, 피옥시드 가황제 가황제, 이미다졸 가황제 가황제, 트리아진 가황제 가황제, 옥사졸 가황제 가황제, 티아졸 가황제 가황제 모두 채용할 수 있고, 단독으로 사용해도 좋고 또는 병용해도 좋다.
- [0040] 예를 들어, 미가황 고무 (a1)이 디엔계의 비블소 고무(NBR, SBR, BR 등)인 경우에는 황 가황제 및 피옥시드 가황제가 통상 채용되므로, 가황제로서도 황 가황제 가황제 및 피옥시드 가황제 가황제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0041] 황 가황제 가황제로서는, 분말 황, 침강 황, 콜로이드 황, 표면 처리 황, 불용성 황, 염화황, 이염화황, 디술피드 화합물, 폴리술피드 화합물 등을 예시할 수 있다.
- [0042] 황 가황제 가황제의 배합량은, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 1.0 내지 10.0질량부가 바람직하다. 지나치게 적으면 접착성이 불충분해지고, 지나치게 많으면 지나치게 단단해지는 경향이 있다.
- [0043] 피옥시드 가황제 가황제로서는, 열이나 산화 환원계의 존재 하에서 용이하게 피옥시라디칼을 발생하는 유기 과산화물을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0044] 유기 과산화물로서는, 예를 들어 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로hex산, 2,5-디메틸hex산-2,5-디히드록시퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸쿠밀퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex신-3, 벤조일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)hex산, t-부틸퍼옥시말레산, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 디알킬 화합물이다. 일반적으로 활성 -O-O-의 양, 분해 온도 등으로부터 종류 및 배합량이 선택된다. 배합량은 통상 미가황 고무 100질량부에 대하여 0.1 내지 15.0질량부, 바람직하게는 0.3 내지 5.0질량부이다.
- [0045] 가황제 (a5)로서는, 황 가황제 가황제 및 피옥시드 가황제 가황제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 황 가황제 가황제가 보다 바람직하고, 그 첨가량은 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 0.5 내지 5.0질량부인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 1.0 내지 3.0질량부이다.
- [0046] 금속염 (a6)은, 카르바산 금속염 및 티아졸계 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 카르바산 금속염으로서, 예를 들어 디메틸디티오카르바메이트의 아연염(ZnMDC), 디에틸디티오카르바메이트의 아연염(ZnEDC), 디부틸디티오카르바메이트의 아연염(ZnBDC), 디메틸디티오카르바메이트의 철염(FeMDC), 에틸페닐디티오카르바메이트의 아연염(ZnEPDC), N-펜타메틸렌디티오카르바메이트의 아연염, 디벤질디티오카르바메이트의 아연염, 디메틸디티오카르바메이트의 나트륨염(NaMDC), 디에틸디티오카르바메이트의 나트륨염(NaEDC), 디부틸디티오카르바메이트의 나트륨염(NaBDC), 디메틸디티오카르바메이트의 구리염(CuMDC), 디에틸디티오카르바메이트의 텔륨염(TeEDC) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용 혹은 2종 이상 병용하여 사용된다. 이들 중에서도 접착성, 고무 물성 면에서, ZnMDC, ZnEDC, 또는 ZnBDC가 적절하게 사용된다.

- [0048] 상기 티아졸계 금속염으로서, 머캅토벤조티아졸의 아연염(ZnMBT)이 적절하게 사용된다.
- [0049] 금속염 (a6)의 배합량은, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 0.01 내지 3.0질량부가 바람직하고, 0.01 내지 0.5질량부가 보다 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.3질량부이다. 금속염 (a6)의 배합량이 지나치게 적으면 가황 고무 물성이 나빠지는 경향이 보이고, 지나치게 많으면 미가황 물성이 나빠지는 경향이 보인다.
- [0050] 가황용 고무 조성물은, 산화마그네슘 (a3)을 포함한다. 산화마그네슘 (a3)의 배합량은, 접착성, 고무 물성 면에서, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 3 내지 20질량부가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 15질량부이다. 본 발명의 특정한 구조를 갖는 적층체는, 산화마그네슘 (a3)을 필수로 함으로써 우수한 접착성을 갖는 것이 된다.
- [0051] 가황용 고무 조성물은 실리카 (a4)를 포함한다. 실리카 (a4)로서는, 염기성 실리카, 산성 실리카를 사용할 수 있고, 접착성의 관점에서, 염기성 실리카를 사용하는 편이 바람직하다. 염기성 실리카로서는, 카프렉스 1120(DSL 제펜(주)제)을 들 수 있다. 또한, 접착성, 고무 물성 면에서, 미가황 고무 (a1) 100질량부에 대하여 10 내지 40질량부가 바람직하고, 특히 바람직하게는 15 내지 25질량부이다. 본 발명의 특정한 구조를 갖는 적층체는, 실리카 (a4)를 필수로 함으로써 우수한 접착성을 갖는 것이 된다.
- [0052] 가황용 고무 조성물은, 가황 특성을 저해하거나 고무의 물성을 손상시키거나 하기 때문에, 아민 화합물을 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0053] 또한 본 발명에 있어서는, 목적 또는 필요에 따라 일반 가황용 고무 조성물에 배합하는 통상의 첨가물, 예를 들어 충전제, 가공 보조제, 가소제, 연화제, 노화 방지제, 착색제, 안정제, 접착 보조제, 이형제, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 표면 비접착제, 접착 부여제, 유연성 부여제, 내열성 개선제, 난연제, 자외선 흡수제, 내유성 향상제, 발포제, 스코치 방지제, 활제, 에폭시 수지 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 또한, 상기의 것과는 상이한 상용의 가황제나 가황 촉진제를 1종 또는 2종 이상 배합해도 좋다. 단, 이들 첨가제는, 본 발명의 목적인 불소 수지층 (B)의 접착력을 손상시키지 않는 범위의 양으로 배합한다.
- [0054] 충전제로서는, 산화칼슘, 산화티타늄, 산화알루미늄 등의 금속 산화물; 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘 등의 금속 수산화물; 탄산마그네슘, 탄산 알루미늄, 탄산칼슘, 탄산바륨 등의 탄산염; 규산마그네슘, 규산칼슘, 규산나트륨, 규산알루미늄 등의 규산염; 황산알루미늄, 황산칼슘, 황산바륨 등의 황산염; 합성 히드로탈사이트, 이황화몰리브덴, 황화철, 황화구리 등의 금속 황화물; 규조토, 아스베스트, 리토포(황화아연/황화바륨), 그래파이트, 카본 블랙, 불화카본, 불화칼슘, 코크스, 석영 미분말, 아연화, 탈크, 운모 분말, 월라스토나이트, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 각종 위스커, 유리 섬유, 유기 보강제, 유기 충전제 등을 들 수 있다.
- [0055] 가공 보조제로서는, 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 라우르산 등의 고급 지방산; 스테아르산 나트륨, 스테아르산 아연 등의 고급 지방산염; 스테아르산 아미드, 올레산 아미드 등의 고급 지방산 아미드; 올레산 에틸 등의 고급 지방산 에스테르, 스테아릴아민, 올레일아민 등의 고급 지방족 아민; 카르나우바 왁스, 세레신 왁스 등의 석유계 왁스; 에틸렌글리콜, 글리세린, 디에틸렌글리콜 등의 폴리글리콜; 바셀린, 파라핀 등의 지방족 탄화수소; 실리콘계 오일, 실리콘계 중합체, 저분자량 폴리에틸렌, 프탈산 에스테르류, 인산 에스테르류, 로진, (할로젠화)디알킬아민, (할로젠화)디알킬술포, 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0056] 가소제로서는, 예를 들어 프탈산 유도체나 세박산 유도체, 연화제로서는, 예를 들어 윤활유, 프로세스 오일, 콜타르, 피마자유, 스테아르산 칼슘, 노화 방지제로서는, 예를 들어 페닐렌디아민류, 포스페이트류, 퀴놀린류, 크레졸류, 페놀류, 디티오카르바메이트 금속염 등을 들 수 있다.
- [0057] 에폭시 수지로서는, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 중 비스페놀 A형 에폭시 수지가 내약품성, 접착성이 양호한 점에서 바람직하고, 또한 화학식 (1)



[0058]

[0059]

로 표시되는 에폭시 수지를 특히 바람직하게 들 수 있다. 여기서, 화학식 (1)에 있어서, n은 평균값이며, 0.1 내지 3이 바람직하고, 0.1 내지 0.5가 보다 바람직하고, 0.1 내지 0.3이 더욱 바람직하다. n이 0.1 미만이면 불소 수지 (b)와의 접착력이 저하되는 경향이 있다. 한편, n이 3을 넘으면, 에폭시 수지 자체의 점도가 높아져, 가황용 고무 조성물 중에서의 균일한 분산이 곤란해지는 경향이 있다.

[0060]

에폭시 수지를 배합하는 경우의 함유량은, 불소 수지 (b)와의 접착력을 보다 향상시키는 점에서, 미가황 고무 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부 이상이 보다 바람직하고, 3질량부 이상이 특히 바람직하다. 고무층이 지나치게 단단해지지 않도록 하는 점에서, 미가황 고무 100질량부에 대하여, 25질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하고, 10질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0061]

가황용 고무 조성물은, 미가황 고무 (a1), 화합물 (a2), 산화마그네슘 (a3) 및 실리카 (a4), 필요하면 가황제 (a5), 금속염 (a6) 및 기타 첨가제를 더 혼련함으로써 제조된다.

[0062]

혼련은, 예를 들어 100℃ 이하의 온도에서 오픈 롤, 밴버리 믹서, 가압 니더 등을 사용하여 행할 수 있다.

[0063]

가황용 고무 조성물은, 최적 가황 시간( $T_{90}$ )이 18분 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15분 이하이고, 더욱 바람직하게는 13분 이하이고, 특히 바람직하게는 11분 이하이다.  $T_{90}$ 의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1분 이상이다. 상기 가황용 고무 조성물은, 상기 구성인 것에 의해 가황 시간을 짧게 하여, 생산성을 향상시킬 수 있다.  $T_{90}$ 은, 160℃에서 최대 토크값( $M_H$ )과 최소 토크값( $M_L$ )을 측정함으로써 얻어지는 값이며,  $\{(M_H)-(M_L)\} \times 0.9 + M_L$ 로 구하는 값이다.  $M_H$  및  $M_L$ 은, JIS K 6300-2에 준하여 측정된 값이다.

[0064]

다음에, 본 발명의 적층체에 있어서의 불소 수지층 (B)에 대하여 설명한다.

[0065]

(B) 불소 수지층

[0066]

불소 수지층 (B)는, 불소 중합체 조성물로 형성되는 층이다.

[0067]

불소 중합체 조성물은, 적어도 클로로트리플루오로에틸렌에서 유래하는 공중합 단위를 갖는 불소 중합체 (b1)을 함유한다.

- [0068] 불소 중합체 (b1)로서는, 불소 수지인 것이 바람직하고, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE) 및 CTFE 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0069] CTFE 공중합체로서는, CTFE에서 유래하는 공중합 단위(CTFE 단위)와, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE), 불화비닐리덴(VdF), 불화 비닐, 헥사플루오로이소부텐,
- [0070] [화학식]
- [0071]  $CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$
- [0072] (화학식 중  $X^1$ 은 H 또는 F,  $X^2$ 는 H, F 또는 Cl, n은 1 내지 10의 정수이다)
- [0073] 로 표시되는 단량체, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 염화비닐 및 염화비닐리덴으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체에 유래하는 공중합 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] CTFE 공중합체로서는, CTFE 단위와, TFE, HFP 및 PAVE로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체에서 유래하는 공중합 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 실질적으로 이들 공중합 단위만으로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 연료 저투과와 관련하여, 에틸렌, 불화비닐리덴, 불화비닐 등의 CH 결합을 갖는 단량체를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 퍼할로 중합체는 고무와의 접착이 통상 곤란하지만, 본 발명의 구성에 의하면, 불소 수지층이 퍼할로 중합체로 이루어지는 층이어서, 불소 수지층과 고무층의 층간의 접착은 견고하다.
- [0075] CTFE 공중합체는, 전체 단량체 단위의 10 내지 90몰%의 CTFE 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0076] CTFE 공중합체로서는, CTFE 단위, TFE 단위 및 이들과 공중합 가능한 단량체(a)에서 유래하는 단량체(a) 단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0077] 상기 「CTFE 단위」 및 「TFE 단위」는, CTFE 공중합체의 분자 구조상, 각각 CTFE에서 유래하는 부분(-CFC1-CF2-), TFE에서 유래하는 부분(-CF2-CF2-)이며, 상기 「단량체(a) 단위」는, 마찬가지로 CTFE계 공중합체의 분자 구조상, 단량체(a)가 부가하여 이루어지는 부분이다.
- [0078] 상기 단량체(a)로서는, CTFE 및 TFE와 공중합 가능한 단량체이면 특별히 한정되지 않고, 에틸렌(Et), 비닐리덴 플루오라이드(VdF),  $CF_2=CF-ORf^1$ (화학식 중  $Rf^1$ 은, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기)로 표시되는 퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE),  $CX^3X^4=CX^5(CF_2)_n$ (화학식 중,  $X^3$ ,  $X^4$  및  $X^5$ 는 동일 혹은 상이하고, 수소 원자 또는 불소 원자;  $X^6$ 은, 수소 원자, 불소 원자 또는 염소 원자; n은, 1 내지 10의 정수)로 표시되는 비닐 단량체,  $CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$ (화학식 중  $Rf^2$ 는, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기)로 표시되는 알킬퍼플루오로비닐에테르 유도체 등을 들 수 있고, 그 중에서도, PAVE, 상기 비닐 단량체 및 알킬퍼플루오로비닐에테르 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, PAVE 및 HFP로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 상기 알킬퍼플루오로비닐에테르 유도체로서는,  $Rf^2$ 가 탄소수 1 내지 3의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고,  $CF_2=CF-OCH_2-CF_2CF_3$ 가 보다 바람직하다.
- [0080] CTFE 공중합체에 있어서의, CTFE 단위와 TFE 단위의 비율은, CTFE 단위가 15 내지 90몰%에 대하여, TFE 단위가 85 내지 10몰%이며, 보다 바람직하게는 CTFE 단위가 20 내지 90몰%이며, TFE 단위가 80 내지 10몰%이다. 또한, CTFE 단위 15 내지 25몰%와, TFE 단위 85 내지 75몰%로 구성되는 것이 보다 바람직하다.
- [0081] CTFE 공중합체는, CTFE 단위와 TFE 단위의 합계가 90 내지 99.9몰%이며, 단량체(a) 단위가 0.1 내지 10몰%인 것이 바람직하다. 단량체(a) 단위가 0.1몰% 미만이면 성형성, 내환경 응력 깨짐성 및 내연료 균열성이 떨어지기 쉽고, 10몰%를 초과하면, 연료 저투과성, 내열성, 기계 특성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0082] 불소 중합체 (b1)은, PCTFE 또는 CTFE-TFE-PAVE 공중합체인 것이 가장 바람직하다. 상기 CTFE-TFE-PAVE 공중합체란, 실질적으로 CTFE, TFE 및 PAVE로만 이루어지는 공중합체이다. PCTFE 및 CTFE-TFE-PAVE 공중합체는, 주쇄를 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 수소 원자가 존재하지 않아, 탈불화 수소화 반응이 진행되지 않는다.

따라서, 탈불화 수소화 반응에 의해 불소 중합체 중에 형성되는 불포화 결합을 이용한 종래의 접착성 개선 방법은 적용할 수 없다. 본 발명은, 고무층 (A)가 한정된 조성을 갖는 가황용 불소 고무 조성물로 형성되는 층이기 때문에, 불소 수지층 (B)가 CTFE-TFE-PAVE 공중합체이어도, 층 (A)와 층 (B)의 접착은 견고하다.

- [0083] 상기 PAVE로서는, 퍼플루오로(메틸비닐에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸비닐에테르)(PEVE), 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE), 퍼플루오로(부틸비닐에테르) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PMVE, PEVE 및 PPVE로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0084] PAVE 단위는, 전체 단량체 단위의 0.5몰% 이상인 것이 바람직하고, 5몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0085] CTFE 단위 등의 구성 단위는 <sup>19</sup>F-NMR 분석을 행함으로써 얻어지는 값이다.
- [0086] 불소 중합체 (b1)은, 중합체의 주쇄 말단 및/또는 측쇄에, 카르보닐기, 히드록실기, 헤테로환기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 도입한 것이어도 좋다.
- [0087] 본 명세서에 있어서, 「카르보닐기」는, 탄소-산소 이중 결합으로 구성되는 탄소 2가의 기이며, -C(=O)-로 표시되는 것으로 대표된다. 상기 카르보닐기를 포함하는 반응성 관능기로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 카르보네이트기, 카르복실산 할라이드기(할로게노포름기), 포르밀기, 카르복실기, 에스테르 결합(-C(=O)O-), 산 무수물 결합(-C(=O)O-C(=O)-), 이소시아네이트기, 아미드기, 이미드기(-C(=O)-NH-C(=O)-), 우레탄 결합(-NH-C(=O)O-), 카르바모일기(NH<sub>2</sub>-C(=O)-), 카르바모일옥시기(NH<sub>2</sub>-C(=O)O-), 우레이도기(NH<sub>2</sub>-C(=O)-NH-), 옥사모일기(NH<sub>2</sub>-C(=O)-C(=O)-) 등, 화학 구조상의 일부로서 카르보닐기를 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0088] 아미드기, 이미드기, 우레탄 결합, 카르바모일기, 카르바모일옥시기, 우레이도기, 옥사모일기 등에 있어서는, 그의 질소 원자에 결합하는 수소 원자는, 예를 들어 알킬기 등의 탄화수소기로 치환되어 있어도 좋다.
- [0089] 상기 반응성 관능기는, 도입이 용이한 점, 불소 중합체 (b1)이 적당한 내열성과 비교적 저온에서의 양호한 접착성을 갖는 점에서, 아미드기, 카르바모일기, 히드록실기, 카르복실기, 카르보네이트기, 카르복실산 할라이드기, 산 무수물 결합이 바람직하고, 나아가 아미드기, 카르바모일기, 히드록실기, 카르보네이트기, 카르복실산 할라이드기, 산 무수물 결합이 바람직하다.
- [0090] 그 중에서도, 국제 공개 제99/45044호 팜플릿에 기재된 카르보네이트기 및/또는 카르복실산 할라이드기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0091] 불소 중합체 (b1)은, 중합체의 주쇄 말단 또는 측쇄 중 어느 하나에 반응성 관능기를 갖는 중합체로 이루어지는 것이어도 좋고, 주쇄 말단 및 측쇄 양쪽에 반응성 관능기를 갖는 중합체로 이루어지는 것이어도 좋다. 주쇄 말단에 반응성 관능기를 갖는 경우, 주쇄의 양쪽 말단에 가져도 좋고, 어느 한쪽의 말단에만 가져도 좋다. 상기 반응성 관능기는, 에테르 결합도 갖는 경우, 상기 반응성 관능기를 주쇄 중에 더 갖는 것이어도 좋다.
- [0092] 불소 중합체 (b1)은, 주쇄 말단에 반응성 관능기를 갖는 중합체로 이루어지는 것이, 기계 특성, 내약품성을 현저하게 저하시키지 않는 이유에서나, 또는 생산성, 비용 면에서 유리한 이유로 바람직하다.
- [0093] 상기 반응성 관능기의 수는, 적층하는 고무층의 종류, 형상, 접착의 목적, 용도, 필요하게 되는 접착력과 인접하는 층과의 접착 방법 등의 차이에 따라 적절히 선택하면 된다.
- [0094] 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 있는 반응성 관능기의 수로서는, 주쇄 탄소수 1×10<sup>6</sup>개당 3 내지 800개인 것이 바람직하다. 주쇄 탄소수 1×10<sup>6</sup>개당 3개 미만이면, 접착성이 저하되는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 15개, 더욱 바람직한 하한은 30개, 특히 바람직한 하한은 120개이다. 말단의 반응성 관능기 수의 상한은, 생산성의 관점에서 예를 들어 200개로 하는 것이 바람직하다.
- [0095] 상기 말단의 반응성 관능기의 수는, 불소 중합체 (b1)의 분말을 그 용점보다 50℃ 높은 성형 온도, 5MPa의 성형 압력으로 압축 성형함으로써 얻어지는 두께 0.25 내지 0.30mm의 필름 시트를, 적외 분광 광도계를 사용하여 적외 흡수 스펙트럼 분석하고, 기지의 필름의 적외 흡수 스펙트럼과 비교하여 반응성 관능기의 특성 흡수의 종류를 결정하여, 각 차 스펙트럼으로부터 다음 식에 의해 산출하는 개수이다.
- [0096] 말단기의 개수(상기 탄소수 1×10<sup>6</sup>개당)=(1×K)/t
- [0097] 1: 흡광도

- [0098] K: 보정 계수
- [0099] t: 필름 두께(mm)
- [0100] 대상으로 되는 말단 반응성 관능기의 보정 계수를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

말단기	흡수 주파수( $cm^{-1}$ )	보정 계수
-OC(=O)O-R	1817	1426
-COF	1884	405
-COOH	1813, (1795-1792), 1775	455
-COOCH <sub>3</sub>	1795	355
-CONH <sub>2</sub>	3438	408
-CH <sub>2</sub> OH	3648	2325

- [0101]
- [0102] 표 1의 보정 계수는, 주쇄 탄소수  $1 \times 10^6$ 개당의 말단기를 계산하기 위하여 모델 화합물의 적외 흡수 스펙트럼으로부터 결정된 값이다.
- [0103] 상기 반응성 관능기를 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 도입하는 방법으로서, 반응성 관능기 함유 단량체( $\beta$ )를 공중합하여 도입하는 방법, 반응성 관능기를 갖거나 또는 발생하는 화합물을 중합 개시제로서 사용하는 방법, 반응성 관능기를 갖거나 또는 발생하는 화합물을 연쇄 이동제로서 사용하는 방법, 불소 중합체에 고분자 반응으로 반응성 관능기를 도입하는 방법, 이들 방법을 병용하는 방법 등을 예시할 수 있다.
- [0104] 공중합으로 반응성 관능기를 도입하는 경우의 반응성 관능기 함유 단량체( $\beta$ )로서는, 불소 함유 중합체 (b1)을 부여하는 단량체와 공중합 가능한 단량체에서 상기 반응성 관능기를 갖는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들어 다음의 것을 예시할 수 있다.
- [0105] 상기 단량체( $\beta$ )의 제1로서는, 국제 공개 제2005/100420호 팜플릿에 기재된 지방족 불포화 카르복실산류를 들 수 있다. 불포화 카르복실산류는, 중합성의 탄소-탄소 불포화 결합을 1분자 중에 적어도 1개 갖고, 또한 카르보닐옥시기(-C(=O)-O-)를 1 분자 중에 적어도 1개 갖는 것이 바람직하다.
- [0106] 상기 지방족 불포화 카르복실산으로서, 지방족 불포화 모노카르복실산이어도 좋고, 카르복실기를 2개 이상 갖는 지방족 불포화 폴리카르복실산이어도 좋다. 지방족 불포화 모노카르복실산으로서, 예를 들어 (메트)아크릴산, 크로톤산 등의 탄소수 3 내지 6의 불포화 지방족 모노카르복실산류를 들 수 있다.
- [0107] 상기 지방족 불포화 폴리카르복실산으로서, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 아코니트산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물 또는 시트라콘산 무수물 등의 탄소수 3 내지 6의 불포화 지방족 폴리카르복실산류를 들 수 있다.
- [0108] 상기 단량체( $\beta$ )의 제2로서는,
- [0109] [화학식]
- [0110]  $CX^7_2=CY^1-(Rf^4)_n-Z^1$
- [0111] (화학식 중  $Z^1$ 은, 상기 반응성 관능기;  $X^7$  및  $Y^1$ 은, 동일 또는 상이하고, 수소 원자 혹은 불소 원자;  $Rf^4$ 는, 탄소수 1 내지 40의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 40의 불소 함유 옥시알킬렌기, 에테르 결합을 갖는 탄소수 2 내지 40의 불소 함유 알킬렌기 또는 에테르 결합을 갖는 탄소수 2 내지 40의 불소 함유 옥시알킬렌기; n은, 0 또는 1)로 표시되는 불포화 화합물을 들 수 있다.
- [0112] 공중합에 의해 도입되는 관능기 함유 단량체( $\beta$ ) 단위의 함유율은 0.05몰% 이상이 바람직하고, 0.1몰% 이상이 보다 바람직하다. 지나치게 많으면, 가열 용융 시에 겔화나 가황 반응이 발생하기 쉽기 때문에, 관능기 함유 단량체의 상한으로서는 5몰%가 바람직하고, 3몰%가 더욱 바람직하다.
- [0113] 불소 중합체 (b1)은, 중합체의 주쇄 말단 또는 측쇄에 헤테로환기 또는 아미노기를 갖는 것이어도 좋다.

- [0114] 헤테로환기란, 그의 헤테로환 부위의 환 내에 헤테로 원자(예를 들어, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자)를 갖는 것이며, 포화 환이어도 좋고, 불포화 환이어도 좋고, 단환이어도 좋고 축합환이어도 좋다. 헤테로환기 중에서는, 옥사졸릴기가 바람직하다.
- [0115] 아미노기란, 암모니아, 제1급 또는 제2급 아민으로부터 수소를 제거한 1가의 관능기이다. 구체적으로는, 예를 들어
- [0116] [화합식]
- [0117]  $-NR^4R^5$
- [0118]  $R^4$  및  $R^5$ 는, 동일해도 좋고 상이해도 좋고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. 아미노기의 구체예로서는,  $-NH_2$ ,  $-NH(CH_3)$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-NH(CH_2CH_3)$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  $-NH(C_6H_5)$  등을 들 수 있다.
- [0119] 불소 중합체 (b1)은, 현탁 중합, 용액 중합, 유화 중합, 피상 중합 등, 종래 공지의 중합 방법에 의해 얻을 수 있다. 상기 중합에 있어서, 온도, 압력 등의 각 조건, 중합 개시제나 그 밖의 첨가제는, 불소 중합체 (b1)의 조성이나 양에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0120] 불소 중합체 (b1)의 용점은 특별히 한정되지 않지만, 160 내지 270℃인 것이 바람직하다.
- [0121] 불소 중합체 (b1)의 용점은, DSC 장치(세이코사제)를 사용하여, 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 용해열 곡선에 있어서의 극대값에 대응하는 온도로서 구한다. MFR은, 용융 지수 측정기(도요 세키 세이사꾸쇼(주)제)를 사용하여, 각 온도, 5kg 하중 하에서 직경 2mm, 길이 8mm의 노즐로부터 단위 시간(10분간)에 유출하는 중합체의 중량(g)을 측정한다.
- [0122] 또한 불소 중합체 (b1)의 분자량은, 얻어지는 성형체가 양호한 기계 특성이나 연료 저투과성 등을 발현할 수 있는 범위인 것이 바람직하다. 예를 들어, 용융 유속(MFR)을 분자량의 지표로 하는 경우, 불소 중합체 일반의 성형 온도 범위인 약230 내지 350℃의 범위의 임의의 온도에서의 MFR은 0.5 내지 100g/10분인 것이 바람직하다.
- [0123] 본 발명에 있어서 불소 수지층 (B)는, 이들 불소 중합체 (b1)을 1종 함유하는 것이어도 좋고, 2종 이상 함유하는 것이어도 좋다.
- [0124] 본 발명의 적층체에 있어서의 불소 수지층 (B)는, 적층체를 연료 둘레의 재료로서 사용하는 경우, 연료 투과 계수가  $10g \cdot mm/m^2/day$  이하인 것이 바람직하고,  $1.0g \cdot mm/m^2/day$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $0.5g \cdot mm/m^2/day$  이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0125] 연료 투과 계수는, 이소옥탄, 톨루엔 및 에탄올을 45:45:10의 용적비로 혼합한 이소옥탄/톨루엔/에탄올 혼합 용매를 투입한 연료 투과 계수 측정용 컵에 측정 대상 수지로부터 얻은 시트를 편입시켜, 60℃에서 측정한 질량 변화로부터 산출되는 값이다.
- [0126] 본 발명에 있어서, 불소 중합체 (b1)이 특정한 반응성 관능기를 말단에 갖는 것이면, 고무층 (A)와의 접착성이 향상된다. 따라서, 내충격성이나 강도가 우수한 성형품(예를 들어 연료용 탱크 등)을 제공할 수 있다.
- [0127] 또한, 불소 중합체 (b1)이 퍼할로 중합체인 경우, 내약품성 및 연료 저투과성이 보다 우수한 것이 된다. 퍼할로 중합체란, 중합체의 주쇄를 구성하는 탄소 원자 전부에 할로젠 원자가 결합하고 있는 중합체이다.
- [0128] 불소 수지층 (B)는, 목적이나 용도에 따라 그 성능을 손상시키지 않는 범위에서, 무기질 분말, 유리 섬유, 탄소 분말, 탄소 섬유, 금속 산화물 등의 다양한 충전제를 더 배합한 것이어도 좋다.
- [0129] 예를 들어, 연료 투과성을 더 저감시키기 위해, 몬모틸로나이트, 바이텔라이트, 사포나이트, 논트로나이트, 헥토라이트, 사우코나이트, 스티븐사이트 등의 스멕타이트계의 층상 점도 광물이나, 운모 등의 고 중형비를 갖는 미소 층상 광물을 첨가해도 좋다.
- [0130] 또한, 도전성을 부여하기 위해, 도전성 필러를 첨가해도 좋다. 도전성 필러로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 금속, 탄소 등의 도전성 단체 분말 또는 도전성 단체 섬유; 산화아연 등의 도전성 화합물의 분말; 표면 도전화 처리 분말 등을 들 수 있다. 도전성 필러를 배합하는 경우, 용융 혼련하여 미리 펠릿을 제작하는 것이 바람직하다.
- [0131] 상기 도전성 단체 분말 또는 도전성 단체 섬유로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 구리, 니켈 등의 금속

분말; 철, 스테인리스 스틸 등의 금속 섬유; 카본 블랙, 탄소 섬유, 일본 특허 공개 평3-174018호 공보 등에 기재된 탄소 피브릴 등을 들 수 있다.

- [0132] 상기 표면 도전화 처리 분말은, 유리 비즈, 산화티타늄 등의 비도전성 분말의 표면에 도전화 처리를 실시하여 얻어지는 분말이다.
- [0133] 표면 도전화 처리의 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 금속 스퍼터링, 무전해 도금 등을 들 수 있다.
- [0134] 도전성 필러 중에서도 카본 블랙은, 경제성이나 정전하 축적 방지 관점에서 유리하므로 적절하게 사용된다.
- [0135] 도전성 필러를 배합하여 이루어지는 불소 중합체 조성물의 체적 저항률은  $1 \times 10^0$  내지  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 하한은  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 보다 바람직한 상한은  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.
- [0136] 또한, 충전제 이외에, 열안정화제, 보강제, 자외선 흡수제, 안료, 그 외 임의의 첨가제를 배합해도 좋다.
- [0137] 본 발명의 적층체는, 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 적층함으로써 제조할 수 있다. 본 발명의 적층체는, 불소 수지층 (B) 양측에 고무층 (A)가 적층되어 있어도 좋고, 고무층 (A) 양측에 불소 수지층 (B)가 적층되어 있어도 좋다.
- [0138] 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)의 적층은, 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 따로따로 성형한 후에 압착 등의 수단으로 적층하는 방법, 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 동시에 성형하여 적층하는 방법, 고무층 (A)에 불소 수지층 (B)를 도포하는 방법 중 어느 것이든 좋다.
- [0139] 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 따로따로 성형한 후에 압착 등의 수단으로 적층하는 방법에서는, 불소 중합체의 성형 방법과 가황용 고무 조성물 각각 단독으로의 성형 방법을 채용할 수 있다.
- [0140] 고무층 (A)의 성형은, 가황용 고무 조성물을 가열 압축 성형법, 트랜스퍼 성형법, 압출 성형법, 사출 성형법, 캘린더 성형법, 도장법 등에 의해, 시트 형상, 튜브 형상 등의 각종 형상의 성형체로 할 수 있다.
- [0141] 불소 수지층 (B)는, 가열 압축 성형, 용융 압출 성형, 사출 성형, 도장(분체도장을 포함한다) 등의 방법에 의해 성형할 수 있다. 성형에는 통상 사용되는 불소 중합체의 성형기, 예를 들어 사출 성형기, 블로우 성형기, 압출 성형기, 각종 도장 장치 등을 사용할 수 있고, 시트 형상, 튜브 형상 등, 각종 형상의 적층체를 제조하는 것이 가능하다. 이들 중, 생산성이 우수한 점에서, 용융 압출 성형법이 바람직하다.
- [0142] 또한, 후술하는 바와 같이, 불소 수지층 (B)에 다른 중합체층 (C)를 적층하는 경우는, 다층 압출 성형, 다층 블로우 성형, 다층 사출 성형 등의 성형 방법을 적용할 수 있고, 다층 튜브, 다층 호스, 다층 탱크 등의 다층 성형품으로 할 수 있다.
- [0143] 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 동시에 성형하여 적층하는 방법으로는, 고무층 (A)를 형성하는 가황용 고무 조성물 및 불소 수지층 (B)를 형성하는 불소 중합체 (b1)을 사용하여, 다층 압축 성형법, 다층 트랜스퍼 성형법, 다층 압출 성형법, 다층 사출 성형법, 더블링법 등의 방법에 의해 성형과 동시에 적층하는 방법을 들 수 있다. 이 방법에서는, 미가황 성형체인 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 동시에 적층할 수 있기 때문에, 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)를 밀착시키는 공정이 특별히 필요하지 않고, 또한 후의 가황 공정에서 견고한 접착을 얻는 데 있어서 적합하다.
- [0144] 본 발명의 적층체는, 미가황의 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)의 적층체이어도 좋지만, 이 미가황 적층체를 더 가황함으로써, 견고한 층간 접착력이 얻어진다.
- [0145] 즉 본 발명은, 본 발명의 미가황 적층체를 가황 처리하여 얻어지는 고무층 (A1)과 불소 수지층 (B)가 가황 접착되어 있는 가황 적층체에도 관한 것이다.
- [0146] 가황 처리는, 종래 공지의 가황용 고무 조성물의 가황 방법과 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 미가황 적층체를 장시간 가황하는 방법, 미가황 적층체를 비교적 단시간에 전처리로서의 열처리를 하고(가황도 발생하고 있다), 계속하여 장시간에 걸쳐 가황을 행하는 방법이 있다. 이들 중, 미가황 적층체를 비교적 단시간에 전처리로서의 열처리를 하고, 계속하여 장시간에 걸쳐 가황을 행하는 방법이, 전처리에서 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)의 밀착성이 용이하게 얻어지고, 또한 전처리에서 이미 고무층 (A)가 가황하고 있어 형상이 안정화되어 있으므로, 그 후의 가황에 있어서의 적층체의 유지 방법을 다양하게 선택할 수 있으므로 적합하다.

- [0147] 가황 처리의 조건은 특별히 제한되는 것이 아니고, 통상의 조건에서 행할 수 있지만, 130 내지 260℃에서, 10분 내지 80시간, 스팀, 프레스, 오븐, 에어버스, 적외선, 마이크로웨이브, 피납 가황 등을 사용하여 처리를 행하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 160 내지 230℃에서 20 내지 80시간에 걸쳐 행한다.
- [0148] 전처리의 가열 조건도 특별히 제한되지 않지만, 100 내지 170℃에서, 30초 내지 1시간, 스팀, 프레스, 오븐, 에어버스, 적외선, 마이크로웨이브, 피납가황 등을 사용하여 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0149] 얻어지는 가황 적층체에서는 가황 고무층 (A)과 불소 수지층 (B)가 가황 접촉되어 있어, 견고한 층간 접착력이 발생하고 있다.
- [0150] 본 발명의 적층체(미가황 적층체 및 가황 적층체)는, 고무층(A, A1. 이하, 고무층 (A)를 대표로 한다)과 불소 수지층 (B)의 2층 구조이어도 좋고, (A)-(B)-(A) 또는 (B)-(A)-(B)라는 3층 구조이어도 좋다. 또한, 고무층 (A) 및 불소 수지층 (B) 이외의 중합체층 (C)가 접촉된 3층 이상의 다층 구조이어도 좋다.
- [0151] 중합체층 (C)로서는, 고무층 (A) 이외의 고무층 (C1), 불소 수지층 (B) 이외의 수지층 (C2), 나아가 섬유 보강 층 등이어도 좋다. 또한, 중합체층 (C)를 개재하여 고무층 (A) 및/또는 불소 수지층 (B)를 더 적층시켜도 좋다.
- [0152] 고무층 (C1)의 재료로서는, 불소 수지층 (B)와 직접 접촉되어 있는 고무층 (A)로서 사용한 고무 이외의 고무를 들 수 있으며, 불소 고무이어도 좋고 비불소 고무이어도 좋다. 구체예는, 미가황 고무 (a1)의 예로서 든 것을 예시할 수 있다.
- [0153] 또한, 고무층 (C1)을 형성하는 미가황 고무 조성물 중에도 가황제 (a5)나, 그 밖의 배합제를 배합해도 좋다.
- [0154] 수지층 (C2)의 재료로서는, 불소 수지(불소 수지 (B)를 제외한다), 폴리아미드계 수지, 폴리올레핀계 수지, 염화비닐계 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아라미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리페닐렌옥시드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카르보네이트 수지, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 수지(ABS), 셀룰로오스계 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지(PEEK), 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지(PES), 폴리에테르이미드 수지 등의 기계적 강도가 우수한 수지나, 에틸렌/비닐알코올 공중합체로 이루어지는 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리부틸렌나프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리프탈아미드(PPA) 등의 연료나 기체의 투과성이 낮은 수지(이하, 저투과성 수지라고 하는 경우도 있다)를 들 수 있다. 그 중에서도 성형성, 접착성이 양호한 점에서 폴리아미드 수지가 바람직하다. 적층체로서 가황 처리에 제공되는 경우에는 수지의 용점이 열처리의 온도보다 높은 것이 바람직하다.
- [0155] 다음에 본 발명의 적층체의 층 구조에 대하여 설명한다.
- [0156] (1) 고무층 (A)-불소 수지층 (B)의 2층 구조
- [0157] 기본 구조이며, 전술한 바와 같이, 종래 불소 수지층 (B)와 고무층 (A)를 적층시키기 위해서는, 층간(불소 수지층-고무층)의 접착이 불충분하기 때문에, 수지층에 있어서 표면 처리를 실시하거나, 별도 접착제를 층간에 도포하거나, 테이프 형상의 필름을 감아 고정하거나 하여 공정이 복잡해지는 경향이 있었지만, 그러한 복잡한 공정을 거치지 않고, 가황함으로써 가황 접착이 일어나 화학적으로 견고한 접착이 얻어진다.
- [0158] (2) 고무층-불소 수지층 (B)-고무층의 3층 구조
- [0159] (A)-(B)-(A) 및 (A)-(B)-(C1)이 있다. 시일성이 요구되는 경우, 예를 들어 연료 배관 등의 접합부는, 시일성 유지를 위하여 고무층을 양측에 배치하는 것이 바람직하다. 내외층의 고무층은 동일한 종류이어도 좋고, 다른 종류이어도 좋다.
- [0160] 또한, 연료 배관을 (A)-(B)-(C1)형 구조로 하고, 고무층 (A)로서 비불소 고무층을, 고무층 (C1)로서 불소 고무층을 형성하고, 불소 고무층 (C1)을 배관의 내층으로 함으로써, 내약품성, 연료 저투과성이 향상된다.
- [0161] (3) 수지층-고무층 (A)-수지층의 3층 구조
- [0162] (B)-(A)-(B) 및 (B)-(A)-(C2)가 있다.
- [0163] 내외층의 수지층은 동일한 종류이어도 좋고, 다른 종류이어도 좋다.
- [0164] 수지층을 양측에 배치함으로써 형상이 안정된다. 또한, 내약품성이 중시되는 경우에 적합하다. 또한 각각의 층에 다른 기계 특성을 요구하는 경우에는 (B)-(A)-(C2)형이어도 좋다.

- [0165] (4) 수지층 (C2)-불소 수지층 (B)-고무층 (A)의 3층 구조
- [0166] (5) 불소 수지층 (B)-고무층 (A)-고무층 (C1)의 3층 구조
- [0167] (6) 4층 구조 이상
- [0168] (2) 내지 (5)의 3층 구조 외에, 또한 임의의 고무층 (A) 또는 (C1), 수지층 (B) 또는 (C2)를 목적에 따라 적층해도 좋다. 또한, 금속박 등의 층을 형성해도 좋고, 고무층 (A)와 불소 수지층 (B)의 층간 이외에는 접착제층을 개재시켜도 좋다.
- [0169] 또한, 중합체층 (C)와 더 적층하여 라이닝체로 할 수도 있다.
- [0170] 또한, 각 층의 두께, 형상 등은, 사용 목적, 사용 형태 등에 따라 적절히 선정하면 된다.
- [0171] 본 발명의 적층체, 특히 가황 적층체는, 연료 저투과성이 우수한 것 이외에, 내열성·내유성·내연료유성·내LLC성·내스팀성이 우수하고, 또한 가혹한 조건 하에서의 사용에 충분히 견딜 수 있는 것이며, 각종 용도로 사용 가능하다.
- [0172] 예를 들어, 자동차용 엔진의 엔진 본체, 주 운동계, 가동 밸브계, 윤활·냉각계, 연료계, 흡기·배기계 등, 구동계의 트랜스미션계 등, 새시의 스티어링계, 브레이크계 등, 전장품의 기본 전장 부품, 제어계 전장 부품, 장비 전장 부품 등의, 내열성·내유성·내연료유성·내LLC성·내스팀성이 요구되는 가스킷이나 비접촉형 및 접촉형의 패킹류(셀프 시일 패킹, 피스톤 링, 분할 링형 패킹, 메커니컬 시일, 오일 시일 등) 등의 시일, 벨로즈, 다이어프램, 호스, 튜브, 전선 등으로서 적합한 특성을 구비하고 있다.
- [0173] 구체적으로는, 이하에 열거하는 용도로 사용 가능하다.
- [0174] 엔진 본체의, 실린더 헤드 가스킷, 실린더 헤드 커버 가스킷, 오일 팬 패킹, 일반 가스킷 등의 가스킷, O-링, 패킹, 타이밍 벨트 커버 가스킷 등의 시일, 컨트롤 호스 등의 호스, 엔진 마운트의 방진 고무, 수소 저장 시스템 내의 고압 밸브용 시일재 등.
- [0175] 주 운동계의, 크랭크 샤프트 시일, 캠 샤프트 시일 등의 샤프트 시일 등.
- [0176] 가동 밸브계의, 엔진 밸브의 밸브 스템 시일 등.
- [0177] 윤활·냉각계의, 엔진 오일 쿨러의 엔진 오일 쿨러 호스, 오일 리턴 호스, 시일 가스킷 등이나, 라디에이터 주변의 워터 호스, 진공 펌프의 진공 펌프 오일 호스 등.
- [0178] 연료계의, 연료 펌프의 오일 시일, 다이어프램, 밸브 등, 필터(넥) 호스, 연료 공급 호스, 연료 리턴 호스, 베이퍼(이배포레이터) 호스 등의 연료 호스, 연료 탱크의 인탱크 호스, 필터 시일, 탱크 패킹, 인탱크 연료 펌프 마운트 등, 연료 배관 튜브의 튜브 본체나 커넥터 O-링 등, 연료 분사 장치의 인젝터 쿠션 링, 인젝터 시일 링, 인젝터 O-링, 압력 조절기 다이어프램, 체크 밸브류 등, 기화기의 니들 밸브, 가속 펌프 피스톤, 플랜지 가스킷, 컨트롤 호스 등, 복합 공기 제어 장치(CAC)의 밸브 시트, 다이어프램 등.
- [0179] 흡기·배기계의, 매니폴드의 흡기 매니폴드 패킹, 배기 매니폴드 패킹 등, EGR(배기 가스 재순환)의 다이어프램, 컨트롤 호스, 에미션 컨트롤 호스 등, BPT의 다이어프램 등, AB 밸브의 애프터 번 방지 밸브 시트 등, 스로틀의 스로틀 보디 패킹, 터보 차저의 터보 오일 호스(공급), 터보 오일 호스(리턴), 터보 에어 호스, 인터쿨러 호스, 터빈 샤프트 시일 등.
- [0180] 트랜스미션계의, 트랜스미션 관련 베어링 시일, 오일 시일, O-링, 패킹, 토르콘 호스 등, AT의 미션 오일 호스, ATF 호스, O-링, 패킹류 등.
- [0181] 스티어링계의, 파워 스티어링 오일 호스 등.
- [0182] 브레이크계의, 오일 시일, O-링, 패킹, 브레이크 오일 호스 등, 마스터 백의 대기 밸브, 진공 밸브, 다이어프램 등, 마스터 실린더의 피스톤 컵(고무 컵) 등, 캘리퍼 시일, 부츠류 등.
- [0183] 기본 전장품의, 전선(하니스)의 절연체나 외피 등, 하니스 외장 부품의 튜브 등.
- [0184] 제어계 전장품의, 각종 센서 선의 피복 재료 등.
- [0185] 장비 전장품의, 카 에어컨의 O-링, 패킹, 쿨러 호스, 외장품의 와이퍼 블레이드 등.
- [0186] 또한 자동차용 이외에는, 예를 들어 선박, 항공기 등의 수송 기관에 있어서의 내유, 내약품, 내열, 내스팀, 혹

은 내후용 패킹, O-링, 호스, 그 밖의 시일재, 다이어프램, 밸브에, 또한 화학 플랜트에 있어서의 마찬가지로의 패킹, O-링, 시일재, 다이어프램, 밸브, 호스, 롤, 튜브, 내약품용 코팅, 라이닝에, 식품 플랜트 기기 및 식품 기기(가정용품을 포함)에 있어서의 마찬가지로의 패킹, O-링, 호스, 시일재, 벨트, 다이어프램, 밸브, 롤, 튜브에, 원자력 플랜트 기기에 있어서의 마찬가지로의 패킹, O-링, 호스, 시일재, 다이어프램, 밸브, 튜브에, 일반 공업 부품에 있어서의 마찬가지로의 패킹, O-링, 호스, 시일재, 다이어프램, 밸브, 롤, 튜브, 라이닝, 맨드릴, 전선, 플렉시블 조인트, 벨트, 고무판, 웨더 스트립, PPC 복사기의 롤 블레이드 등의 용도에 적합하다. 예를 들어, PTFE 다이어프램의 백업 고무재는 윤활성이 나쁘기 때문에, 사용하고 있는 동안 닳거나, 부스러지거나 하는 문제가 있었지만, 본 발명의 적층체를 사용함으로써, 이 문제를 개선할 수 있어, 적절하게 사용할 수 있다.

[0187] 또한, 식품 고무 시일재 용도에 있어서는, 종래 고무 시일재에 있어서 착향성이나 고무의 조각 등이 식품 중에 혼입되는 트러블이 있지만, 본 발명의 적층체를 사용함으로써, 이 문제를 개선할 수 있어, 적절하게 사용할 수 있다. 의약·케미컬 용도의 고무 시일재 용체를 사용하는 배관의 시일재로서 고무 재료는 용체에 팽윤하는 문제가 있지만, 본 발명의 적층체를 사용함으로써, 수지를 피복함으로써 개선된다. 일반 공업 분야에서는, 고무 재료의 강도, 윤활성, 내약품성, 투과성을 개선할 목적에 있어서, 예를 들어 고무 롤, O-링, 패킹, 시일재 등에 적절하게 사용할 수 있다. 특히, 리튬 이온 전지의 패킹 용도에는 내약품성과 시일 양쪽을 동시에 유지할 수 있는 점에서 적절하게 사용할 수 있다. 그 외, 저마찰에 의한 미끄럼 이동성이 요구되는 용도에 있어서는, 적절하게 사용할 수 있다.

[0188] 본 발명에 있어서의 상기 적층체로 이루어지는 연료 배관은 통상의 방법에 의해 제조할 수 있어, 특별히 제한되는 않는다. 또한, 본 발명의 연료 배관에는, 콜게이트 튜브도 포함된다.

[0189] 이들 중에서도, 특히 상기 적층체로 이루어지는 연료 배관은, 내열성, 연료 저투과성 면에서 바람직하다.

[0190] <실시예>

[0191] 다음에 본 발명을 실시예를 들어 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0192] 이하, 실시예 및 비교예에 있어서 사용하는 불소 수지 및 그의 측정 방법에 대하여 기재한다.

[0193] (1) 중합체의 조성

[0194] <sup>19</sup>F-NMR 분석에 의해 측정했다.

[0195] (2) 용점

[0196] 세이코형 DSC 장치를 사용하여, 10℃/min의 속도로 승온했을 때의 용해 피크를 기록하고, 극대값에 대응하는 온도를 용점으로 했다.

[0197] (3) MFR(Melt Flow Rate)

[0198] 용융 지수 측정기(도요 세키 세이사꾸쇼(주)제)를 사용하여, 각종 온도, 5kg 가중 하에서 직경 2mm, 길이 8mm의 노즐로부터 단위 시간(10분간)에 유출하는 중합체의 중량(g)을 측정했다.

[0199] (4) 단층의 연료 투과 계수의 측정

[0200] 수지 펠릿을, 각각 직경 120mm의 금형에 넣고, 300℃로 가열한 프레스기에 세트하고, 약 2.9MPa의 압력으로 용융 프레스하여, 두께 0.15mm의 시트를 얻었다. CE10(이소옥탄과 톨루엔의 용량비 50:50의 혼합물에 에탄올 10 용량%를 혼합한 연료)을 18mL 투입한 내경 40mmφ, 높이 20mm의 SUS316제의 투과 계수 측정용 컵에 얻어진 시트를 넣고, 60℃에 있어서의 질량 변화를 1000시간까지 측정했다. 시간당의 질량 변화, 접액부의 시트의 표면적 및 시트의 두께로부터 연료 투과 계수(g·mm/m<sup>2</sup>/day)를 산출했다.

[0201] 이하, 실시예 및 비교예 중의 각 불소 수지는, 하기 표 2에 나타내는 것이다.

표 2

	불소 중합체	용점 (°C)	MFR (g/10분) (측정 온도)	연료 투과율 (g·mm/m <sup>2</sup> /day)	불소 수지 시트 두께 (μm)
불소 수지 (1)	CTFE/TFE/PPVE 공중합체 21.3/76.3/2.4 (몰%)	246	29.2 (297°C)	0.4	120
불소 수지 (2)	ETFE (다이킨 고교사제 네오프론 EP-7000)	253	20.0 (297°C)	2.5	120
불소 수지 (3)	ETFE (다이킨 고교사제 네오프론 EP-543)	258	6.0 (297°C)	2.5	100
불소 수지 (4)	EFEP (다이킨 고교사제 네오프론 RP-5000)	195	25.0 (265°C)	6.5	1000
불소 수지 (5)	FEP (다이킨 고교사제 네오프론 NP-102)	260	27.0 (297°C)	0.4	100
불소 수지 (6)	PCTFE (다이킨 고교사제 네오프론 M-300)	210	-	4.7	100

[0202]

[0203]

(가황용 고무 조성물 A 내지 O 및 a 내지 h)

[0204]

하기 표 3 또는 표 4에 나타내는 재료를, 8인치 오픈 롤을 사용하여 혼련함으로써, 약 3mm 두께의 시트 형상의 가황용 고무 조성물 A 내지 O 및 a 내지 h를 얻었다. 또한, 표 3 또는 표 4의 각 수치는 질량부를 표시한다.

[0205]

또한, 가황용 고무 조성물 A 내지 O에 대하여, 클러스트미터 II형(형식 번호: JSR 클러스트미터, JSR사제)을 사용하여, 160°C에서 최대 토크값(M<sub>H</sub>)과 최소 토크값(M<sub>L</sub>)을 측정하여, 최적 가황 시간(T<sub>90</sub>)을 구했다. 측정 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, T<sub>90</sub>은, {(M<sub>H</sub>)-(M<sub>L</sub>)}×0.9+M<sub>L</sub>이 되는 시간이며, M<sub>H</sub> 및 M<sub>L</sub>은 JIS K 6300-2에 준하여 측정한 값이다.

표 3

배합계 구분	재료명	메이커	가형용 고무 조성물														
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
베이스 중합체	니플 DN101	닛본 제온	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
스테아르산	스테아르산50S	신닛본리카	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
MgO	교와마그#150	교와 기가쿠	100	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ZnO	산화아연 2종	미쯔이 긴조꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBU 나포토산염	DA-500	다이소	1.0	3.1	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	-
DBU벤질클로라이드염	DBU-B	외피 준야꾸 교교	2.1	-	-	-	-	1.5	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	-	-	2.1	-
DBU오르토포탈산염	SA-810	산아프로	-	-	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
DBU페놀염	SA-1	산아프로	-	-	-	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
DBU포름산염	SA-603	산아프로	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0
DBU옥틸산염	SA-102	산아프로	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBU	DBU	외피 준야꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
카본 블랙	시스템 S	도카이 카본	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
실리카	카프텍스 1120	DSL 제펠	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
실리카	넘 시일 VN3	도소 실리카	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0	-	-	-	-
가소제	TP-95	플렌드 하스	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
황	황 미분	호소이 기가꾸 교교	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
가형제	바르녹 R	오우제 신료 기가꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
티아졸계 가형 촉진제	노크셀터-MSA G	오우제 신료 기가꾸 교교	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
티아졸계 금속염	노크셀터-MZ	오우제 신료 기가꾸 교교	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2
카르바미산 금속염	노크셀터-PZ	오우제 신료 기가꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-
카르바미산 금속염	노크셀터-EZ	오우제 신료 기가꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-
카르바미산 금속염	노크셀터-BZ	오우제 신료 기가꾸 교교	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-

표 4

배합제 구분	재료명	메이커	가황용 고무 조성물							
			a	b	c	d	e	f	g	h
베이스 중합체	니플 DN101	닛본 제은	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
스테아르산	스테아르산 50S	신닛본리까	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
MgO	교와마크 #150	교와 가가꾸	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	—	10.0	—
ZnO	산화아연 2중	미쯔이 긴조꾸 교교	—	—	—	—	—	5.0	—	5.0
DBU 나프토산염	DA-500	다이소	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	—
DBU 벤질클로라이드염	DBU-B	와코 준야꾸 교교	—	1.0	—	—	—	2.1	1.9	2.0
DBU 오르토프탈산염	SA-810	산아프로	—	—	1.0	—	—	—	—	—
DBU 페놀염	SA-1	산아프로	—	—	—	1.0	—	—	—	—
DBU 포름산염	SA-603	산아프로	—	—	—	—	—	—	—	—
DBU 옥틸산염	SA-102	산아프로	—	—	—	—	1.0	—	—	—
DBU	DBU	와코 준야꾸 교교	—	—	—	—	—	—	—	—
카본 블랙	시스트 S	도카이 카본	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
실리카	카프렉스 1120	DSL 제팬	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	—	20.0
실리카	넘 시일 VN3	도소 실리카	—	—	—	—	—	—	—	—
가소제	TP-95	폼 앤드 하스	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
황	황 미분	호소이 가가꾸 교교	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
가황제	바르녹 R	오우찌 신포 가가꾸 교교	—	—	—	—	—	—	—	—
티아졸계 가황 촉진제	노크셀러-MSA-G	오우찌 신포 가가꾸 교교	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
티아졸계 금속염	노크셀러-MZ	오우찌 신포 가가꾸 교교	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
카르바산 금속염	노크셀러-PZ	오우찌 신포 가가꾸 교교	—	—	—	—	—	—	—	—
카르바산 금속염	노크셀러-EZ	오우찌 신포 가가꾸 교교	—	—	—	—	—	—	—	—
카르바산 금속염	노크셀러-BZ	오우찌 신포 가가꾸 교교	—	—	—	—	—	—	—	—

[0207]

표 5

T <sub>90</sub> (min)	가황용 고무 조성물														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
M <sub>10</sub> (N)	1.4	1.8	2.0	2.0	2.0	1.2	1.5	1.5	2.0	1.0	2.0	1.5	2.9	2.3	2.9
M <sub>10</sub> (N)	16.7	16.2	15.7	13.7	16.7	16.7	12.7	16.2	16.7	16.7	14.7	13.7	20.6	18.4	21.1
T <sub>90</sub> (min)	15.0	17.0	12.0	12.0	10.5	13.0	13.0	14.0	12.0	13.0	14.0	13.0	9.0	14.0	10.0

[0208]

[0209] T<sub>90</sub>을 측정할 바, DBU-B를 배합한 가황용 고무 조성물 E, DBU 폼산염을 배합한 가황용 고무 조성물 O는, 배합량이 적음에도 불구하고 T<sub>90</sub>이 짧아, 특히 가황성이 우수했다.

[0210] (실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 12)

[0211] 두께 약 3mm의 표 3 또는 표 4에 나타내는 가황용 고무 조성물의 시트와, 표 2에 나타내는 두께의 불소 수지 시트를 중첩하고, 한쪽의 단부에 폭 약 10 내지 15mm의 불소 수지 필름(두께 10 $\mu$ m, 다이킨 고교(주)제 상품명 폴리프론 PTFE M731 스카이프 필름)을 양쪽 시트 사이에 끼운 후, 얻어지는 시트가 두께 2mm로 되도록 금속제 스페이서를 넣은 금형에 삽입하고, 160 $^{\circ}$ C에서 45분간 프레스함으로써, 시트 형상의 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 폭 10mm $\times$ 길이 40mm $\times$ 3세트의 직사각형으로 절단하고, 불소 수지 시트를 박리하여 잡아떼낸 시험편을 제작했다. 이 시험편에 대해, 오토그래프((주)시마즈 세이사쿠쇼제 AGS-J 5kN)를 사용하여, JIS-K-6256(가교 고무의 접착 시험 방법)에 기재된 방법에 준거하여, 25 $^{\circ}$ C에 있어서 50mm/min의 인장 속도로 박리 시험을 행하여, 접착 강도를 측정하고, 얻어진 N=3의 데이터의 평균값을 산출하여, 접착 강도로 했다. 또한, 박리 모드를 관측하여, 이하의 기준으로 평가했다. 얻어진 결과를 표 6에 나타낸다.

[0212] (접착 평가)

[0213] ○...적층체의 계면에서 고무층 혹은 불소 수지가 재료 파괴되어, 계면에서 박리되는 것이 불가능했다.

[0214] ×...적층체의 계면에서 비교적 용이하게 박리했다.

표 6

	고무층	불소 수지층	접착 강도 (N/cm)	접착 평가
실시예 1	A	(1)	24	○
실시예 2	B	(1)	21	○
실시예 3	C	(1)	24	○
실시예 4	D	(1)	22	○
실시예 5	E	(1)	21	○
실시예 6	F	(1)	22	○
실시예 7	G	(1)	22	○
실시예 8	H	(1)	26	○
실시예 9	I	(1)	28	○
실시예 10	J	(1)	23	○
실시예 11	K	(1)	23	○
실시예 12	L	(1)	25	○
실시예 13	M	(1)	25	○
실시예 14	E	(6)	25	○
실시예 15	N	(1)	24	○
실시예 16	O	(1)	23	○
비교예 1	a	(1)	1 이하	×
비교예 2	b	(1)	16	×
비교예 3	c	(1)	5	×
비교예 4	d	(1)	5	×
비교예 5	e	(1)	1 이하	×
비교예 6	f	(1)	1 이하	×
비교예 7	g	(1)	14	×
비교예 8	A	(2)	1 이하	×
비교예 9	A	(3)	1 이하	×
비교예 10	A	(4)	1 이하	×
비교예 11	A	(5)	1 이하	×
비교예 12	h	(1)	1 이하	×

[0215]

[0216] (실시예 17)

[0217] 가황용 고무 조성물, 불소 수지를, 압출 성형기를 사용하여 연속적으로 압출 성형했다. 내층 재료로서 가황용 고무 조성물 A, 중간층 재료로서 불소 수지 (1), 외층 재료로서 가황용 고무 조성물 A를 사용했다. 또한, 성형 라인에 추종시켜 통과시키는 코어재로서는, 직경 24.4mm의 다이테픽 맨드렌(미츠비시 텐센 고교(주)제)을 사용했다. 가황용 고무 조성물 A, 불소 수지 (1)을 압출 성형하여 얻어진 성형품은, 가황통을 사용하여 증기 가황하여, 상술한 3층 구성으로 이루어지는 연료용 호스를 얻었다. 또한, CE10을 얻어진 연료용 호스 내부에 봉입

하고, 60℃에 있어서의 질량 변화로부터 그 투과 계수를 측정한 바, 4.0g/m<sup>2</sup>·day이었다.

[0218] 또한, 압출 성형 시의 각 성형 조건, 증기 가황 조건은 하기와 같다.

[0219] 1) 내층 NBR 및 외층 NBR 압출기 설정

[0220] 스크류 온도 조절: 60℃

[0221] 실린더 1: 70℃

[0222] 실린더 2: 70℃

[0223] 헤드: 80℃

[0224] 성형품의 두께: 내층, 외층 모두 2.4mm

[0225] 2) 중간층 불소 수지 압출기 설정

[0226] 실린더 1: 260℃

[0227] 실린더 2: 265℃

[0228] 실린더 3: 270℃

[0229] 웰 클램프: 270℃

[0230] 넥: 270℃

[0231] 다이: 270℃

[0232] 헤드: 270℃

[0233] 성형품의 두께: 0.15mm

[0234] 3) 성형품의 증기 가황 조건

[0235] 160℃×60분

[0236] <산업상 이용가능성>

[0237] 본 발명의 적층체, 특히 가황 적층체는, 연료 저투과성이 우수한 것 이외에, 내열성·내유성·내연료유성·내 LLC성·내스팀성이 우수하고, 자동차용 엔진의 엔진 본체, 주 운동계, 가동 밸브계, 윤활·냉각계, 연료계, 흡기·배기계 등, 구동계의 트랜스미션계 등, 새시의 스티어링계, 브레이크계 등, 전장품의 기본 전장 부품, 제어 계 전장 부품, 장비 전장 부품 등의, 내열성·내유성·내연료유성·내LLC성·내스팀성이 요구되는 가스킷이나 비접촉형 및 접촉형의 패킹류(셀프 시일 패킹, 피스톤 링, 분할 링형 패킹, 메커니컬 시일, 오일 시일 등) 등의 시일, 벨로즈, 다이어프램, 호스, 튜브, 전선 등에 사용 가능하다.