

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4837680号  
(P4837680)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/30</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>27/30</b> <b>D</b>
<b>C 0 8 J</b>	<b>5/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>5/12</b> <b>C E W</b>

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-555982 (P2007-555982)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成19年1月24日 (2007.1.24)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/051098		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02007/086434	(74) 代理人	110001070
(87) 国際公開日	平成19年8月2日 (2007.8.2)		特許業務法人 S S I N P A T
審査請求日	平成20年6月19日 (2008.6.19)	(74) 代理人	100103218
(31) 優先権主張番号	特願2006-17450 (P2006-17450)		弁理士 牧村 浩次
(32) 優先日	平成18年1月26日 (2006.1.26)	(72) 発明者	安井 繁行
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会 社内
		(72) 発明者	船木 節子
			千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会 社内

最終頁に続く

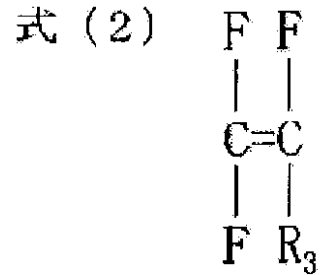
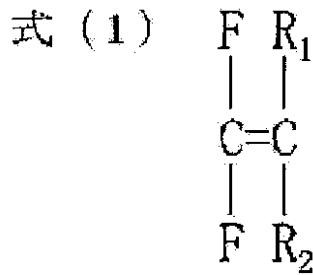
(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(i)~(iii)で規定される接着剤(A)と、  
テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレンを共重合した3元系のフッ素系共重合体、  
テトラフルオロエチレンの単独重合体(P T F E)、  
テトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体(E T F E)、および、  
式(1)または(2)で表される化合物をモノマーとして含む単独重合体または共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種のフッ素系共重合体(B)とが接着して積層された構造を含む少なくとも2層以上の積層体；  
(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とを230以上にて反応させて得られる接着剤であり、  
(ii)赤外吸光度分析における1470 cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する2130~2140 cm<sup>-1</sup>のピーク強度の比が60%以下であり、  
(iii)密度が0.870 g/cm<sup>3</sup>~0.940 g/cm<sup>3</sup>である接着剤(A)。

## 【化1】



式(1)中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子を示す。

10

式(2)中、 $\text{R}_3$ は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (ここで $n$ は1以上の整数)で表わされる置換基を示す。

## 【請求項2】

式(1)で表されるモノマーがテトラフルオロエチレン、トリ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であり、式(2)で表されるモノマーがヘキサフルオロプロピレン、オクタフルオロブテン-1および/またはドデカフルオロヘキセン-1である請求項1に記載の積層体。

## 【請求項3】

フッ素系共重合体(B)がテトラフルオロエチレンとビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとを共重合した3元系のフッ素系共重合体、テトラフルオロエチレンの単独重合体(PTFE)、およびテトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体(ETFE)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の積層体。

20

## 【請求項4】

共押出成形法によって積層されたものである請求項1に記載の積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な積層体に関する。

さらに詳しくは、本発明は、カルボジイミドを有する接着剤(A)とフッ素系共重合体(B)の積層体に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

テトラフルオロエチレンのホモポリマー(PTFE)やテトラフルオロエチレンとエチレンとのコポリマー(ETFE)などのフッ素系樹脂は耐候性、難燃性の特徴を持ち、特に炭化水素、アルコールなどのバリアー性に優れており、自動車の燃料配管などに使用できる特性を持っている。しかし、PTFEやETFEは300以上の成形温度が必要であり、加工性に難がある。この点を改良するために、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合した3元系のフッ素系共重合体(フッ素系樹脂)が開発された(商品名THV、ダイニオン社製)。このフッ素系樹脂は上記の優れた特性に加え、良好な加工性を有している。しかしながら、上記従来のフッ素系樹脂はエピクロルヒドリンゴムなどとは加熱圧縮成形で接着するものの、ポリオレフィン樹脂や、接着性樹脂として最も広く用いられている無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレンなどとはほとんど接着性を示さないという問題点がある。

40

## 【0003】

ところで、特許文献1には、フルオロポリマーを含む層または炭化水素ポリマーを含む層の表面に脂肪族ポリアミンを含む組成物をコーティングした後、2つの層を貼り合せてフルオロポリマーを含む層と炭化水素ポリマーを含む層とを接着させる方法が記載されている。しかしながら、上記公報の方法では、ポリアミンのコーティングが必須であるので操作が煩雑であり、例えば共押出成形法などの簡単な方法で2つの層を接着させることは困難であった。

## 【0004】

50

また、特許文献2には、ジアミン化合物を含む組成物が共押出成形可能な接着剤として記載されているが、実用上接着力が不足する場合があります、より高い接着力を発現する接着剤が求められていた。

【特許文献1】WO96/05964(特表平10-504595号)

【特許文献2】WO00/73358(特願2001-500682)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、共押出成形法で成形を行った場合でも、フッ素系共重合体との層間接着性に優れた積層体を提供すること、さらに、接着剤層の諸物性を制御することで高温使用やオイル・ガソリンなどとの接触用途においても問題なく使用できる積層体を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、以下の本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記(i)~(iii)で規定される接着剤(A)と、式(1)および式(2)で表されるモノマーおよびエチレンもしくはプロピレンからなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを含んでいるフッ素系共重合体(B)とが接着して積層された構造を含む少なくとも2層以上の積層体である。

20

接着剤(A)；

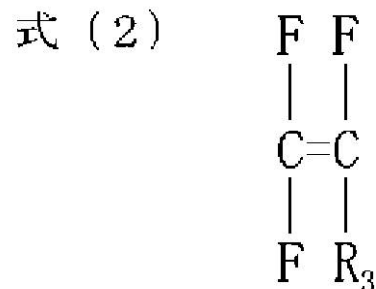
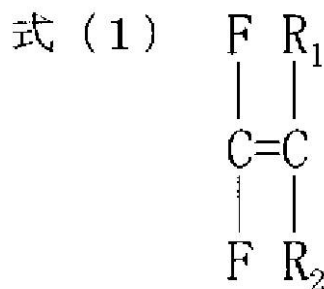
(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とを反応させて得られる接着剤であり、

(ii)赤外吸光度分析における $2130 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度と $1470 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度との比が60%以下であり、

(iii)密度が $0.870 \text{ g/cm}^3 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ である接着剤(A)。

【0008】

【化1】



30

【0009】

式(1)中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子を示す。

40

【0010】

式(2)中、 $\text{R}_3$ は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (ここでnは1以上の整数)で表わされる置換基を示す。

【0011】

式(1)で表されるモノマーがテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンおよび/また

はビニリデンフルオリドであり、式(2)で表されるモノマーがヘキサフルオロプロピレン、オクタフルオロブテン-1および/またはドデカフルオロヘキセン-1であることが望ましい。

【0012】

また、前記フッ素系共重合体は、テトラフルオロエチレンとビニリデンフルオリドと

50

ヘキサフルオロプロピレンとを共重合した3元系のフッ素系共重合体、テトラフルオロエチレンの単独重合体(P T F E)、およびテトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体(E T F E)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0013】

本発明の積層体は、共押出成形法によって積層されたものが望ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の積層体は、共押出成形法で成形を行った場合でも、フッ素系共重合体との層間接着性に優れ、さらに、高温使用やオイル・ガソリンなどとの接触用途においても問題なく使用できる積層体を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

下記(i)~(iii)で規定される接着剤(A)と、

式(1)および式(2)で表されるモノマーおよびエチレンもしくはプロピレンからなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを含んでいるフッ素系共重合体(B)が

接着して積層された構造を含む少なくとも2層以上の積層体。

(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とを反応させて得られる接着剤であり、

(ii)赤外吸光度分析における $2130 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度と $1470 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度との比が60%以下であり、

20

(iii)密度が $0.870 \text{ g/cm}^3 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ である接着剤(A)。

【0016】

以下に本発明の積層体を構成する各成分について説明する。

(A) 接着剤

(カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a))

本発明に用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)は、ポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)を導入することにより得ることができる。

【0017】

30

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)としては、カルボジイミド基と反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つ化合物である。これらの中では、カルボン酸から由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも得に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体が好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができる。具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物が挙げられる。本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)は、1種単独でも、2種以上を使用してもよい。

【0018】

40

本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)として不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を用いる場合、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げる事ができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体(例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン

50

酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げるができる。このような不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を使用する場合には、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

#### 【0019】

これらのなかでも、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物であることが特に好ましい。

#### 【0020】

##### (導入方法)

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をポリオレフィンに導入する方法としては、周知の方法を採用することが可能であるが、例えば、ポリオレフィン主鎖にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をグラフト共重合する方法や、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をラジカル共重合する方法等を例示することができる。

#### 【0021】

以下に、グラフト共重合する場合とラジカル共重合する場合に分けて、具体的に説明する。

##### 1. グラフト共重合

本発明で用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)をグラフト共重合により得る場合には、グラフト主鎖となるポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物、更に必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体等をラジカル開始剤の存在下、グラフト共重合する。

#### 【0022】

ポリオレフィンとは、炭素数2~20の脂肪族-オレフィン、環状オレフィン、非共役ジエンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数2~10の-オレフィン、更に好ましくは2~8の-オレフィンを主成分とする重合体である。これらのオレフィンは、1種単独でも2種以上使用してもよく、コモノマーとなるオレフィンの含有量は、通常50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。このような範囲にあるポリオレフィンの中では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン1、ポリ-4-メチルペンテン-1およびこれらの-オレフィン共重合体などの結晶性ポリオレフィンが好ましく、ポリエチレンもしくはポリプロピレンがより好ましい。また、これらはアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。

#### 【0023】

ポリオレフィンの密度は、通常、0.8~1.1g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.8~1.05g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.8~1.0g/cm<sup>3</sup>であり、ASTM D1238による190、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、通常0.01~500g/10分、好ましくは0.05~200g/10分、さらに好ましくは0.1~100g/10分である。密度およびMFRがこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体の密度、MFRも同程度となることからハンドリングしやすい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

また、ポリオレフィンの結晶化度は、通常 2 % 以上、好ましくは 5 % 以上、さらに好ましくは 1 0 % 以上である。結晶化度がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体のハンドリングに優れる。

## 【 0 0 2 5 】

ポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) で測定した数平均分子量 (  $M_n$  ) は、好ましくは 5 0 0 0 ~ 5 0 万、さらに好ましくは 1 万 ~ 1 0 万である。平均分子量 (  $M_n$  ) がこの範囲にあれば、ハンドリングに優れる。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が 1 0 モル % 以下であればポリエチレン換算、1 0 モル % 以上であればエチレン - プロピレン換算 ( エチレン含量 7 0 モル % を基準 ) で求めることが可能である。

10

## 【 0 0 2 6 】

上記のようなポリオレフィンの製造は、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンは、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でもよく、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

## 【 0 0 2 7 】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物をポリオレフィン主鎖にグラフトさせる方法については特に限定されず、溶液法、溶融混練法等、従来公知のグラフト重合法を採用することができる。

20

## 2. ラジカル共重合

本発明におけるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン ( a ) は、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 ( m ) をラジカル共重合することによっても得ることが可能である。オレフィンとしては、上述のグラフト主鎖となるポリオレフィンを形成する場合のオレフィンと同一のものを採用することが可能であり、また、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 ( m ) も上述の通りである。

## 【 0 0 2 8 】

オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物を共重合させる方法については特に限定されず、従来公知のラジカル共重合法を採用することができる。

30

## 【 0 0 2 9 】

本発明で使用されるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン ( a ) 中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 ( a ) の含有量は、通常は 0 . 1 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 3 . 0 重量 %、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 2 . 0 重量 % である。カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 ( m ) の含有量が上記範囲を超えると、カルボジイミド基含有化合物 ( b ) と架橋して、接着剤 ( A ) を製造することが困難となる場合がある。このような範囲となるように、上記した重合を行えばよい。

## 【 0 0 3 0 】

また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン ( a ) の密度は、通常 0 . 8 7 0 ~ 0 . 9 4 0 g / c m <sup>3</sup>、好ましくは 0 . 8 7 5 ~ 0 . 9 4 0 g / c m <sup>3</sup>、更に好ましくは 0 . 8 8 0 g / c m <sup>3</sup> ~ 0 . 9 4 0 / c m <sup>3</sup> である。なお、密度は J I S K 7 1 1 2 に準拠して測定する。

40

## カルボジイミド基含有化合物 ( b )

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物 ( B ) は、下記一般式 ( 3 ) で示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドである。

## 【 0 0 3 1 】



〔 式中、  $R_1$  は炭素数 2 から 4 0 の 2 価の有機基を示す 〕

ポリカルボジイミドは、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジ

50

イソシアネートなど有機ジイソシアネートを縮合触媒の存在下、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応を行なうことにより製造することができる。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート等が、単独又は複数混合して用いられる。脱炭酸縮合反応において、触媒、反応温度、末端封止剤等を選択することによってポリカルボジイミドの重合度を調節することができる。重合度としては、通常2~40、好ましくは4~20のものが用いられる。末端封止剤としては、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート、メタノール、エタノール、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、コハク酸、安息香酸、エチルメルカプタンなど活性水素化合物が使用できる。縮合触媒としては、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、ナトリウム、カルシウム等のアルコラート、フォスホレンオキサイド等の有機リン化合物が使用できる。

10

#### 【0032】

本発明で用いられるカルボジイミド基含有化合物(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算数平均分子量(Mn)は、通常400~500,000、好ましくは700~10,000、更に好ましくは1,000~4,000である。数平均分子量(Mn)がこの範囲にあると、得られる接着剤の接着力に優れるため好ましい。

20

#### 【0033】

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物(b)は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。

#### 【0034】

なお、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物としては、日清紡績株式会社製 カルボジライトHMV-8CAやLA1などが挙げられる。

#### 【0035】

なお、本明細書における接着剤のカルボジイミド基含有量は、C-NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド当量として把握することが可能である。C-NMRでは130から142ppm、IRでは2130~2140cm<sup>-1</sup>にピークを観察することが可能である。

30

#### 接着剤(A)

本発明で使用する接着剤(A)は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とを、好ましくは230以上にて反応させることにより得られる。具体的には、溶融変性などのように溶融混練することにより得ることが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

#### 【0036】

以下に、溶融混合する方法について示す。以上のような(a)と(b)とを、好ましくは230以上にて反応させる方法については、特に限定はされないが、(a)と(b)とを、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練することによって得られる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一分散・反応された重合体組成物を得ることができるため好ましい。

40

#### 【0037】

(a)と(b)の供給方法は、予め混合した後にホッパーから供給する方法、一部の成分をホッパーから供給し、ホッパー部付近から押出機先端の間で任意の部分に設置した供給口よりその他の成分を供給する方法のいずれの方法を取ることも可能である。

50

## 【0038】

上記各成分を熔融混練する際の温度は、混合する各成分の融点の内、最も高い融点以上で反応させることができるが、具体的には通常は180～300、好ましくは230～280、更に好ましくは235～270の範囲で熔融混練を行う。

## 【0039】

接着剤(A)を製造するにあたり、カルボジイミド基含有化合物(b)の配合量は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)とカルボジイミド基含有化合物(b)を反応させた接着剤(A)100gに対し、カルボジイミド基の含量が通常0.1～50mmol、好ましくは0.2～40mmol、更に好ましくは0.5～30mmolとなるように調整する。この範囲にあると接着性に優れるとともに、ポリオレフィン(a)との架橋を抑制することができるので好ましい。

10

## 【0040】

また、接着剤(A)は、上記のようにポリカルボジイミドのカルボジイミド基(NCN)がカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)とが反応する際に、反応の過程である程度のカルボジイミド基が消費され、ポリオレフィン基と同一分子鎖としてつながっているカルボジイミド基の残基がフッ素系共重合体(B)との接着性に寄与する。

## 【0041】

このカルボジイミド残基量は、IR測定で2130から2140 $\text{cm}^{-1}$ にあるN=C=N基の収縮振動に起因するものでピークの大きさとして捉えることが可能であり、このピークの大きさを、ポリオレフィンの $\text{CH}_2$ はさみ変角振動に起因する1470 $\text{cm}^{-1}$ ピークを内部標準ピーク(すなわち100%)とした比の値(百分率)の60%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましい(ただし0%を含まない)。この範囲を超えると、接着剤中に過剰の遊離カルボジイミド基が存在することになり、接着性能や成形加工性が低下する。

20

## 【0042】

本発明の接着剤(A)には、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の未変性ポリオレフィンを含んでもかまわない。また、本発明の接着剤(A)には、公知のプロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、フィラー等を添加することも可能である。

粘着剤(c)

本発明においては、特に、粘着性を付与する目的でいわゆる粘着付与剤が接着剤に配合されていることが好ましい。粘着性を付与する物質としては、例えば、ロジン誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂、およびそれらの水素化物を挙げることができ、これらの中では、水素化テルペン樹脂、水素化石油樹脂が好ましい。粘着付与剤は、接着剤(A)において、粘着剤を0～30重量%の割合で配合することが好ましい。

30

## 【0043】

その他に、カルボジイミド基と反応する基を有する変性された樹脂を配合することも可能である。例えば、マレイン酸変性された樹脂、イミン変性された樹脂であり、これらの中ではマレイン酸変性エチレンブテン共重合体、マレイン酸変性エチレンプロピレン共重合体、マレイン酸変性エチレンオクテン共重合体、マレイン酸変性スチレン・ブテン・ブテン・スチレン共重合体、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブテン・スチレン共重合体、イミン変性スチレン・ブテン・ブテン・スチレン共重合体、イミン変性スチレン・エチレン・ブテン・スチレン共重合体が好ましい。

40

フッ素系共重合体(B)

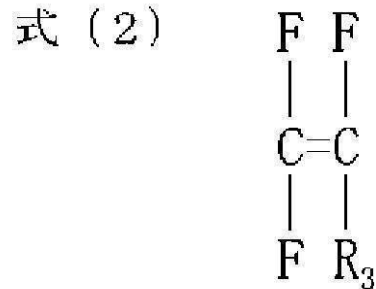
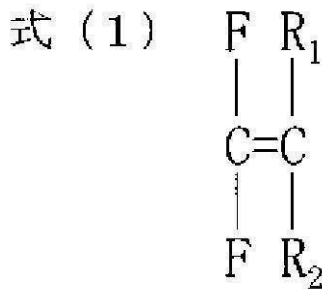
本発明に使用されるフッ素系共重合体(B)は、フッ素原子を有する重合体または共重合体であり、具体的なものとしてはテトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレンを共重合した3元系のフッ素系共重合体、テトラフルオロエチレンの単独重合体(PTFE)、テトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体(ETFE)、式(1)または(2)で表される化合物をモノマーとして含む単独重合体または共重合体などがあげられる。

50



【 0 0 4 4 】

【化 2】



10

【 0 0 4 5 】

式 (1) 中、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  はそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子を示す。

【 0 0 4 6 】

式 (2) 中、 $\text{R}_3$  は  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  (ここで  $n$  は 1 以上の整数) で表わされる置換基を示す。

【 0 0 4 7 】

前記式 (1) で表されるモノマーの具体的なものとしては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドなどがあげられる。前記式 (2) で表されるモノマーの具体的なものとしては、ヘキサフルオロプロピレン、オクタフルオロブテン - 1、ドデカフルオロヘキセン - 1 などがあげられる。

20

【 0 0 4 8 】

上記のようなフッ素系樹脂 (B) の中でも、特に強固な接着力が得られるフッ素系樹脂 (B) としては、前記式 (1) で表されるモノマー、前記式 (2) で表されるモノマー、およびエチレンもしくはプロピレンからなる群から選ばれる少なくとも 2 種のモノマーを含んでいるフッ素系共重合体が好ましく、更に、前記式 (1) で表される少なくとも 1 種のモノマーおよび前記式 (2) で表される少なくとも 1 種のモノマーを含んでいるフッ素系共重合体がより好ましい。

【 0 0 4 9 】

前者のフッ素系共重合体としてはテトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体 (ETFE) などが例示され、後者のフッ素系共重合体としてはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などが例示される。

30

【 0 0 5 0 】

上記のようなフッ素系樹脂 (B) は、前記式 (1) で表されるモノマー、前記式 (2) で表されるモノマー、およびエチレンなどのモノマーを公知の方法により重合することにより製造することができる。例えば、加圧オートクレーブ中において溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの重合法によりモノマーを重合することにより製造することができる。また、フッ素系樹脂 (B) は、カルボニル基、エポキシ基やアミン基などの反応性や極性を有する基を含む化合物を、ラジカル発生剤を用いるなどの方法でグラフトされていてもよく、また、末端に有していてもよい。このようにして得られたフッ素系樹脂 (B) の代表例が THV (商品名、ダイニオン社製、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレンを共重合した 3 元系のフッ素系共重合体)、Fluon (TM) LM-ETFE AH (商品名、旭硝子社製)、ネオフロン<sup>TM</sup> EFEP (商品名、ダイキン工業株式会社) である。

40

#### 多層積層体

本発明の積層体は、接着剤 (A) とフッ素系共重合体 (B) が接着して積層された構造を含む少なくとも 2 層以上の多層積層体であることを特徴とする。この要件を満たせばどのような層構成であっても構わない。

【 0 0 5 1 】

また、本発明の積層体は、いかなる製造方法で得られたものであっても構わない。

50

## 【 0 0 5 2 】

例えば、既に成形加工されたフッ素系共重合体（B）のシートまたはフィルム上に溶解した接着剤（A）を塗って接着剤層を形成し、必要に応じて、接着剤層を介してフッ素系共重合体（B）および/またはその他の樹脂のシートまたはフィルムを接触、圧着することで多層積層体を製造することができる。また、逆に既に成形加工されたその樹脂のシートまたはフィルム上に溶解した接着剤（A）を塗って接着剤層を形成し、接着剤層を介してフッ素系共重合体（B）のシートまたはフィルムを接触、圧着することで多層積層体を製造することができる。

## 【 0 0 5 3 】

また、積層体を連続的に成形する方法としては、各層のフッ素系共重合体（B）、必要に応じてその樹脂それぞれを溶解し、溶解した接着剤（A）を介して、溶解状態でブロー成形、射出成形、押出成形などの公知の成形方法で積層することによって製造することができる。特に共押出成形法が、好適である。

## 【 0 0 5 4 】

その他の樹脂としては、特に制限されるものではないが、ポリオレフィン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、エチレン・ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

本発明の積層体の組み合わせとしては、フッ素系共重合体/接着剤、接着剤/フッ素系共重合体/接着剤、接着剤/フッ素系共重合体/接着剤/ポリオレフィン、ポリオレフィン/接着剤/フッ素系共重合体/接着剤/ポリオレフィン、ポリ乳酸/接着剤/フッ素系共重合体、ポリカーボネート/接着剤/フッ素系共重合体、ポリエステル/接着剤/フッ素系共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体/接着剤/フッ素系共重合体、ポリアミド/接着剤/フッ素系共重合体などの積層体が例示される。

## 〔 実施例 〕

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

## 【 0 0 5 6 】

（各種測定方法）

本実施例等においては、以下の方法に従って測定を実施した。

## 【 0 0 5 7 】

〔メルトフローレート（MFR）〕

A S T M D 1 2 3 8 に従い、1 9 0 、 2 . 1 6 荷重の下、測定を実施した。

## 【 0 0 5 8 】

〔フィルムの層間接着力〕

高密度ポリエチレン/接着樹脂/フッ素系共重合体/接着樹脂/高密度ポリエチレンの5層積層体においてフッ素系共重合体層と接着剤層の間の層間接着力をT-ピール法にて評価した。評価は引張試験機を用いて23 雰囲気および100 雰囲気下で実施した。クロスヘッドスピードは50mm/minとした。

## 【 0 0 5 9 】

〔密度〕

密度は、J I S K 7 1 1 2 に準拠して測定した。

## 【 0 0 6 0 】

（使用したポリオレフィン）

実施例及び比較例において使用したポリオレフィンを以下に示す。尚、特に断らない限りはいずれも常法に従い重合を行い調製した。

## 【 0 0 6 1 】

P E - 1 : 直鎖低密度ポリエチレン（L L D P E ）

（メルトフローレート2.0、密度0.922g/cm<sup>3</sup>）

P E - 2 : L L D P E

10

20

30

40

50

- (メルトフローレート 2.0、密度 0.885 g/cm<sup>3</sup>)  
 PE - 3 : 高密度ポリエチレン (HDPE)  
 (メルトフローレート 3.0、密度 0.963 g/cm<sup>3</sup>)  
 PE - 4 : LLDPE  
 (メルトフローレート 2.0、密度 0.860 g/cm<sup>3</sup>)

## (実施例 1)

<カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) の製造>

PE - 1 (三井化学社製 LLDPE) 100 重量に、無水マレイン酸 (和光純薬社製。以下、MAH と略記) 1 重量部、2,5-ジメチル-2,5-ピス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン (日本油脂社製、商品名パーヘキサ 25B) 0.06 重量部をアセトンに溶解させた溶液をドライブレンドした。その後、二軸混練機 (日本製鋼所製、TEX-30) を用いて樹脂温度 250、スクリュウ回転数 200 rpm、吐出量 100g/分にて押出し、マレイン酸変性ポリエチレン (以下、MAH-PE と略記) を得た。得られた MAH-PE をキシレンに溶解、アセトンに再沈させて精製し、無水マレイン酸のグラフト量を測定したところ 0.96 重量% であった。

10

<接着剤の製造>

上記で製造した “MAH-PE-1” 10 重量部に、PE-2 (三井化学社製 LLDPE) 80 重量部、PE-3 (三井化学社製 HDPE) 10 重量部、および MAH-PE-1, PE-2, PE-3 の合計重量に対しポリカルボジイミド (日清紡社製、商品名カルボジライト HMV-8CA) を 3 重量部配合し、65 mm の 1 軸押出機 (モダンマシナリ社製) にて 250 (滞留時間 = 2 分間) で熔融混練することにより、接着剤を製造した。

20

<積層体の製造>

フッ素系共重合体としては、ダイニオン社製 “THV500G” を使用した。ポリオレフィン樹脂層は、MFR が 0.4、密度が 0.950 g/cm<sup>3</sup> である HDPE を使用した。

## 【0062】

4 種 5 層シート成形機 (EDI 社製) を使用し、共押出成形によって HDPE / 接着樹脂 / フッ素系共重合体 / 接着樹脂 / HDPE の構成の積層体を作成した。HDPE 層押出機は 50 mm、接着樹脂層押出機は 40 mm、フッ素系共重合体層押出機は 30 mm のものを使用し、1 m/min で引き取ることによって HDPE / 接着樹脂 / フッ素系共重合体 / 接着樹脂 / HDPE = 350 / 50 / 50 / 50 / 350 μm とした。

30

<積層体の接着力評価>

上記で製造した積層体を 15 mm 幅に切り、フッ素系共重合体層と接着剤層の界面を、引張試験機を使用して Tピール法にて接着力 (単位: N/15 mm) を室温 23 と 100 で測定した。クロスヘッドスピードは 50 mm/min とした。

## 【0063】

(実施例 2, 比較例 1)

表 1 に示した配合処方に従い実施例 1 と同様の方法で接着剤を製造した。得られた積層体の測定・評価結果を表 1 に示す。

40

## 【0064】

【表 1】

F000674\_SF1621

配合処方	実施例 1	実施例 2	比較例 1
PE-1 (MFR=2.0g/10min, 密度=0.922g/cm <sup>3</sup> )		45	
PE-2 (MFR=2.0g/10min, 密度=0.885g/cm <sup>3</sup> )	80	45	80
PE-3 (MFR=3.0g/10min, 密度=0.963g/cm <sup>3</sup> )	10		10
MAH-PE-1 (密度=0.922g/cm <sup>3</sup> )	10		10
MAH-PE-3 (密度=0.963g/cm <sup>3</sup> )		10	
ポリカボジイミド	3	3	
合計部数	103	103	100
組成物の密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.896	0.909	0.896
2130~2140cm <sup>-1</sup> のビーク強度 / 1470cm <sup>-1</sup> のビーク強度の比 (%)	44	44	---
23°C剥離強度 [N/15mm]	29	26	0.9
100°C剥離強度 [N/15mm]	5	10	0.2

10

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0065】

本発明によれば、共押出成形法で成形を行った場合でも、フッ素系共重合体との層間接着性に優れ、さらに、高温使用やオイル・ガソリンなどとの接触用途においても問題なく使用できる積層体を得ることができる。本発明の積層体の用途は特に限定されないが、特に、高温接着性や耐ガソリン性が必要とされる用途、例えば自動車の燃料タンクや燃料パイプ等に使用することが可能である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 北原 幸二  
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内
- (72)発明者 森 昭秀  
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 大地 広泰  
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 横島 隆裕

- (56)参考文献 特開平11-207840(JP,A)  
特開平10-101871(JP,A)  
特開平10-087949(JP,A)  
国際公開第2000/073358(WO,A1)  
国際公開第2004/098880(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B 1/00-43/00  
C08J 3/00-99/00