

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/192855 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
C08L 45/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064237
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 29 日(29.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-115143 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
- (71) 出願人: 住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 藪谷 祐希(YABUYA Yuki); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 水谷 幸治(MIZUTANI Koji); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 片山 和孝(KATAYAMA Kazutaka); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 8 0 2 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR TUBES FOR AUTOMOBILES AND TUBE FOR AUTOMOBILES USING SAME

(54) 発明の名称: 自動車用チューブ樹脂組成物およびそれを用いた自動車用チューブ

(57) Abstract: A resin composition for tubes for automobiles, which contains the components (A)-(C) described below, and wherein: phases that are formed of the component (B) are dispersed in a matrix that is formed of the component (A); the component (C) is contained in the phases that are formed of the component (B); and the weight ratio of the content of the component (A) to the content of the component (B), namely (A):(B) is from 90:10 to 10:90. Consequently, this resin composition for tubes for automobiles exhibits excellent resistance to zinc chloride and excellent fuel oil barrier performance. (A) a semiaromatic polyamide resin having an aliphatic chain with 8-12 carbon atoms (B) a semiaromatic polyamide resin having an aliphatic chain with 4-6 carbon atoms (C) a coumarone-indene-styrene resin

(57) 要約: 下記の (A) ~ (C) を含有する自動車用チューブ樹脂組成物であって、上記 (A) からなる母相中に上記 (B) からなる相が分散され、かつ上記 (B) からなる相中に上記 (C) が含有され、上記 (A) と (B) との含有割合が、重量比で、(A):(B)=90:10~10:90である。このため、耐塩化亜鉛性および燃料油バリア性に優れるようになる。(A)炭素数8~12の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。(B)炭素数4~6の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。(C)クマロン-インデンスチレン樹脂。

WO 2014/192855 A1

明 細 書

発明の名称：

自動車用チューブ樹脂組成物およびそれを用いた自動車用チューブ

技術分野

[0001] 本発明は、自動車用チューブ樹脂組成物およびそれを用いた自動車用チューブに関し、詳しくは、燃料チューブ等の自動車用チューブの樹脂層に使用される、自動車用チューブ樹脂組成物およびそれを用いた自動車用チューブに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車を取り巻く燃料ガスの蒸散規制は厳しくなっており、これに対応する低透過な燃料チューブが各種検討されている。従来、燃料チューブにはフッ素樹脂が使用されてきたが、より厳しい燃料油バリア性（燃料油低透過性）が要求される場合には、フッ素樹脂層の厚みを厚くせざるを得ず、そのため燃料チューブが高価になるという難点がある。

[0003] そこで、フッ素樹脂よりも安価で、機械的特性、耐熱性、成形性に優れる等の点から、半芳香族ポリアミド樹脂が各種自動車用チューブに使用されている。なかでも、燃料油バリア性等の点から、ポリアミド6T（PA6T）や、ポリアミド9T（PA9T）等が注目されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-150500号公報

特許文献2：特開2007-126591号公報

特許文献3：特開2013-64423号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記半芳香族ポリアミド樹脂は、融雪剤等に含まれる塩化

カルシウムや塩化亜鉛と相互作用する。特に耐塩化亜鉛性が劣り、燃料チューブに亀裂（クラック）が生じるという課題がある。

[0006] この耐塩化亜鉛性の問題を解決するため、半芳香族ポリアミド樹脂に対して、各種分解防止剤等を添加する方法も提案されているが、その効果は未だに不十分である。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐塩化亜鉛性および燃料油バリア性に優れた、自動車用チューブ樹脂組成物およびそれを用いた自動車用チューブの提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、耐塩化亜鉛性および燃料油バリア性に優れた自動車用チューブを得るため、自動車用チューブの樹脂層を構成する樹脂組成物について鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、比較的炭素鎖の長い脂肪族鎖（炭素数 8 ～ 12）を有する半芳香族ポリアミド樹脂（A）と、比較的炭素鎖の短い脂肪族鎖（炭素数 4 ～ 6）を有する半芳香族ポリアミド樹脂（B）とを併用することを想起した。炭素数 8 ～ 12 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（A）は、炭素数 4 ～ 6 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（B）に比べて、アミド結合濃度が低いため耐塩化亜鉛性に優れるが、半芳香族ポリアミド樹脂（B）に比べて、脂肪鎖が長く、結晶密度が低いことから、燃料油バリア性に劣る。一方、炭素数 4 ～ 6 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（B）は、半芳香族ポリアミド樹脂（A）に比べて、脂肪鎖が短く、結晶密度が高いことから、燃料油バリア性に優れるが、半芳香族ポリアミド樹脂（A）に比べて、アミド結合濃度が高いことから、耐塩化亜鉛性に劣る。そこで、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）と、半芳香族ポリアミド樹脂（B）との含有割合を、重量比で、（A）：（B）＝90：10～10：90とし、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）からなる母相中に、上記半芳香族ポリアミド樹脂（B）からなる相を分散させると、耐塩化亜鉛性と燃料油バリア性とを両立することができる。そして、さらにクマロンーインデンスチレン樹脂（C）を、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）か

らなる母相ではなく、上記半芳香族ポリアミド樹脂（Ｂ）からなる相中に含有させると、アミド結合濃度が低くなることで、耐塩化亜鉛性が向上するようになる。このような構成とすることにより、所期の目的を達成できることを見だし、本発明に到達した。

[0009] すなわち、本発明は、下記の（Ａ）～（Ｃ）を含有する自動車用チューブ樹脂組成物であって、上記（Ａ）からなる母相中に上記（Ｂ）からなる相が分散され、かつ上記（Ｂ）からなる相中に上記（Ｃ）が含有され、上記（Ａ）と（Ｂ）との含有割合が、重量比で、（Ａ）：（Ｂ）＝９０：１０～１０：９０である自動車用チューブ樹脂組成物を第１の要旨とする。

（Ａ）炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。

（Ｂ）炭素数４～６の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。

（Ｃ）クマロンーインデンスチレン樹脂。

[0010] また、本発明は、上記自動車用チューブ樹脂組成物からなる樹脂層を有する自動車用チューブを第２の要旨とする。

発明の効果

[0011] 本発明の自動車用チューブ樹脂組成物は、炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）と、炭素数４～６の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（Ｂ）と、クマロンーインデンスチレン樹脂（Ｃ）とを含有する。この自動車用チューブ樹脂組成物は、上記（Ａ）からなる母相中に上記（Ｂ）からなる相が分散され、かつ上記（Ｂ）からなる相中に上記（Ｃ）が含有され、上記（Ａ）と（Ｂ）との含有割合が、重量比で、（Ａ）：（Ｂ）＝９０：１０～１０：９０である。そのため、本発明の自動車用チューブ樹脂組成物は、耐塩化亜鉛性および燃料油バリア性に優れている。

[0012] また、上記クマロンーインデンスチレン樹脂（Ｃ）の含有量が、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）および半芳香族ポリアミド樹脂（Ｂ）の合計１００重量部に対して０．１～１５重量部である、特に好ましくは０．１～１０重量部であると、耐衝撃性の低下を抑制することができる。

[0013] そして、上記炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂

(A) が、ポリアミド 9 T、ポリアミド 10 T、ポリアミド 11 T およびポリアミド 12 T からなる群から選ばれた少なくとも一つであると、耐塩化亜鉛性がさらに良好となる。

[0014] また、上記炭素数 4～6 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂 (B) が、ポリアミド 4 T およびポリアミド 6 T の少なくとも一方であると、燃料油バリア性がさらに良好となる。

発明を実施するための形態

[0015] つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。ただし、本発明は、この実施の形態に限られるものではない。

[0016] 本発明の自動車用チューブ樹脂組成物は、下記の (A) ～ (C) を用いて得ることができる。

(A) 炭素数 8～12 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。

(B) 炭素数 4～6 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。

(C) クマロンーインデンスチレン樹脂。

[0017] 本発明においては、上記 (A) からなる母相中に上記 (B) からなる相が分散され、かつ上記 (B) からなる相中に上記 (C) が含有され、上記 (A) と (B) の含有割合が、重量比で、 $(A) : (B) = 90 : 10 \sim 10 : 90$ であり、これが本発明の最大の特徴である。なお、本発明において、「上記 (A) からなる母相」とは、母相が (A) のみからなる場合だけではなく、母相の特性を損なわない範囲内で他の成分が配合されている場合を意味する。具体的には、(A) が母相を形成する成分全体の 70 重量%以上を占めることを意味する。同様に、「上記 (B) からなる相」とは、この相が (B) のみからなる場合だけではなく、この相の特性を損なわない範囲内で他の成分が配合されている場合を意味する。具体的には、(B) が相を形成する成分全体の 70 重量%以上を占めることを意味する。

[0018] [炭素数 8～12 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂 (A)]

上記半芳香族ポリアミド樹脂 (A) としては、例えば、炭素数 8～12 の脂肪族ジアミン (オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメ

チレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン）と、芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸等から成る郡から選ばれた少なくとも一つとの共縮重合反応により得られるもの、炭素数 8 ～ 12 の脂肪族ジカルボン酸（オクタメチレンジカルボン酸、ノナメチレンジカルボン酸、デカメチレンジカルボン酸、ウンデカメチレンジカルボン酸）と、芳香族ジアミンが、テレフタルジアミン、イソフタルジアミン等からなる群から選ばれた少なくとも一つとの共縮重合反応により得られるものがあげられる。上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）としては、例えば、ポリオクタメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 8 T）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 9 T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 10 T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 11 T）、ポリドデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 12 T）等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐塩化亜鉛性の点から、ポリアミド 9 T、ポリアミド 10 T、ポリアミド 11 T、ポリアミド 12 T が好ましい。

[0019] 〔炭素数 4 ～ 6 の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（B）〕

上記半芳香族ポリアミド樹脂（B）としては、例えば、炭素数 4 ～ 6 の脂肪族ジアミン（テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン）と、芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、イソフタル酸等からなる郡から選ばれた少なくとも一つとの共縮重合反応により得られるもの、炭素数 4 ～ 6 の脂肪族ジカルボン酸（テトラメチレンジカルボン酸、ペンタメチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸）と、芳香族ジアミンが、テレフタルジアミン、イソフタルジアミン等からなる郡から選ばれた少なくとも一つとの共縮重合反応により得られるものがあげられる。上記半芳香族ポリアミド樹脂（B）としては、例えば、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 4 T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 5 T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 6 T）等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これ

らのなかでも、燃料油バリア性の点から、ポリアミド4T、ポリアミド6Tが好ましい。

[0020] 本発明において、上記半芳香族ポリアミド樹脂(A)と、半芳香族ポリアミド樹脂(B)との含有割合は、重量比で、 $(A) : (B) = 90 : 10 \sim 10 : 90$ の範囲であり、好ましくは $(A) : (B) = 90 : 10 \sim 70 : 30$ の範囲である。半芳香族ポリアミド樹脂(A)の含有割合が多すぎると、燃料油バリア性が劣り、半芳香族ポリアミド樹脂(A)の含有割合が少なすぎると、耐塩化亜鉛性が劣る。

[0021] [クマロンーインデンスチレン樹脂(C)]

上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)としては、クマロンと、インデンと、スチレン樹脂との共重合体が用いられる。上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)における、クマロンから誘導される構造単位(l)と、インデンから誘導される構造単位(m)と、スチレン樹脂から誘導される構造単位(n)の含有比率(重量比)は、 $l : m : n = 10 : 25 \sim 70 : 20 \sim 65$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $l : m : n = 10 : 25 : 65$ である。上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)の具体例としては、日塗化学社製、ニットレジン クマロンV120-S($l : m : n = 10 : 25 : 65$ (重量比))があげられる。

[0022] なお、上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)における、各構造単位(l), (m), (n)の割合は、クマロンと、インデンと、スチレン樹脂とを共重合する際の各モノマーの配合割合と略同等である。

[0023] 上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)の含有量は、上記半芳香族ポリアミド樹脂(A)および半芳香族ポリアミド樹脂(B)の合計100重量部に対して、好ましくは0.1~15重量部であり、特に好ましくは0.1~10重量部である。上記クマロンーインデンスチレン樹脂(C)の含有量が少なすぎると、耐塩化亜鉛性が劣る傾向がみられ、クマロンーインデンスチレン樹脂(C)の含有量が多すぎると、耐衝撃性が劣る傾向がみられる。

- [0024] なお、本発明の自動車用チューブ樹脂組成物には、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）、半芳香族ポリアミド樹脂（B）、およびクマロンーインデンスチレン樹脂（C）以外に、充填剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、柔軟成分、耐熱剤等の他の成分を、必要に応じて適宜に配合しても差し支えない。
- [0025] 本発明の自動車用チューブ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）と、半芳香族ポリアミド樹脂（B）との含有割合が、重量比で、（A）：（B）＝90：10～10：90となるように配合するとともに、クマロンーインデンスチレン樹脂（C）および必要に応じてその他の成分を適宜配合し、これらを2軸混練機等により、所定の条件（例えば、300～320℃で4～5分間）で混合することにより調製することができる。
- [0026] 上記製法により、上記（A）からなる母相中に上記（B）からなる相が分散され、かつ上記（B）からなる相中に上記（C）が含有された自動車用チューブ樹脂組成物を得ることができ、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）等により確認することができる。本発明においては、上記クマロンーインデンスチレン樹脂（C）は、耐塩化亜鉛性の点から、上記（B）からなる相中に含有されていることが特徴である。上記クマロンーインデンスチレン樹脂（C）が、上記（A）からなる母相中に含有されていると、耐衝撃性が悪くなる傾向がみられる。
- [0027] つぎに、本発明の自動車用チューブについて説明する。本発明の自動車用チューブは、本発明の自動車用チューブ樹脂組成物からなる樹脂層を有することが特徴である。
- [0028] 本発明の自動車用チューブは、前述のように、本発明の自動車用チューブ樹脂組成物からなる樹脂層を有するものであれば、単層構造に限定されるものではなく、2層以上の多層構造であっても差し支えない。なお、多層構造の自動車用チューブの場合は、自動車用チューブの最外層が、本発明の自動車用チューブ樹脂組成物からなる樹脂層であることが、耐塩化亜鉛性の点か

ら好ましい。

[0029] なお、本発明の自動車用チューブにおいては、本発明の効果を損なわない範囲において、上記樹脂層の内周面に最内層を形成しても差し支えない。上記最内層は、燃料油バリア性の点から、フッ素系樹脂からなるフッ素系樹脂層が好ましい。

[0030] 上記フッ素系樹脂としては、例えば、ポリビニルフルオライド（P V F）、ポリビニリデンフルオライド（P V D F）、ポリクロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロ共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオライド共重合体（T H V）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、エチレンーポリクロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、これらの変性共重合体、各種グラフト重合体等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なお、上記フッ素系樹脂としては、カーボンプラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、導電性高分子等を添加し、導電性を付与した導電フッ素系樹脂を使用することも可能である。

[0031] 本発明の自動車用チューブは、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、上記半芳香族ポリアミド樹脂（A）、半芳香族ポリアミド樹脂（B）およびクマロンーインデンスチレン樹脂（C）を必須成分とする樹脂組成物を調製し、これをチューブ状に押し出し成形して、管状の樹脂層を形成することにより作製することができる。

[0032] なお、チューブを蛇腹状に形成する場合には、上記チューブ状体をコルゲート成形機に通すことにより、所定寸法の蛇腹状チューブを作製することも可能である。

[0033] 本発明の自動車用チューブの寸法は、その用途により異なるが、チューブ内径は、通常、1～40 mmの範囲、好ましくは2～36 mmの範囲であり、チューブ外径は、通常、2～44 mmの範囲、好ましくは3～40 mmの

範囲である。また、樹脂層の厚みは、0.25～3.0mmの範囲が好ましく、特に好ましくは0.5～2.0mmの範囲である。

実施例

[0034] つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

[0035] [炭素数8～12の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂(A)]

ポリアミド11T (アルケマ社製、リルサンHT CESV BLACK P O 1 0 - H P - T L)

[0036] [炭素数4～6の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂(B)]

ポリアミド6T (デュポン社製、Z y t e l H T N F E 8 2 0 0 N C O 1 0)

[0037] [クマロンーインデンスチレン樹脂(C)]

日塗化学社製、ニットレジン クマロンV120-S (l : m : n = 1 0 : 2 5 : 6 5 (重量比))

[0038] [実施例1]

(樹脂組成物の調製)

下記の表1に示す各成分を同表に示す割合で配合し、2軸混練機(J S W 社製)を使用し、310℃で4～5分間混練することにより、樹脂組成物を調製した。

[0039] (燃料チューブの作製)

上記樹脂組成物をチューブ状に押出成形して、管状の樹脂層(厚み1.0mm)のみからなる単層構造の燃料チューブを作製した(内径12mm)。

[0040] [実施例2～6、比較例1～3]

各成分の配合割合を下記の表1に示す割合に変更する以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物を作製した。そして、この樹脂組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして、燃料チューブを作製した。

[0041]

[表1]

(重量部)

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
炭素数8～12の脂肪族基を有する半芳香族ポリアミド樹脂(A)	70	90	10	70	70	70	70	95	5
炭素数4～6の脂肪族基を有する半芳香族ポリアミド樹脂(B)	30	10	90	30	30	30	30	5	95
クマロン-インデン-スチレン樹脂(C)	2	2	2	0.1	10	15	—	2	2
耐塩化亜鉛性	○	○	○	○	○	○	×	○	×
燃料油ハリア性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐衝撃性	○	○	○	○	○	△	○	○	○

[0042] 実施例および比較例の燃料チューブを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。その結果を、上記表1に併せて示した。

[0043] 〔耐塩化亜鉛性〕

上記で得た各樹脂組成物を使用してシートを作製しシートからダンベル試験片を打ち抜き、 $100^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間沸水に浸漬させた。つぎに、このダンベル試験片の中央に50%塩化亜鉛溶液を塗布し、オーブンに入れて $100^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間加熱し、これを1サイクルとした。ダンベル試験片の中央の外観を目視観察し、10サイクル以上クラックが発生しなかったものを○、10サイクルまでにクラックが発生したものを×とした。

[0044] 〔燃料油バリア性〕

各燃料チューブに対し、等圧式チューブ透過率測定装置（GTRテック社製、GTR-TUBE3-TG）を用いて、インドレンE10（インドレン／エタノールを90／10（体積比））の割合で混合した模擬アルコール添加ガソリンの透過係数を、 40°C で1ヶ月間測定した（単位： $\text{mg}/\text{m}/\text{day}$ ）。評価は、平衡に達したときの値が、0.1（ $\text{mg}/\text{m}/\text{day}$ ）未満のものを○、0.1（ $\text{mg}/\text{m}/\text{day}$ ）以上のものを×とした。

[0045] 〔耐衝撃性〕

上記で得た各樹脂組成物を使用してASTM衝撃試験片（ $12.7\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 64\text{mm}$ ）を作製し、ASTM D256に準じて、試験温度： -40°C においてアイゾット衝撃試験を行った。評価は、衝撃値が $35\text{J}/\text{m}$ 以上のものを○、 $35\text{J}/\text{m}$ 未満のものを△とした。

[0046] 前記表1の結果から、全実施例は、炭素数8～12の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（A）と、炭素数4～6の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（B）とを、重量比で、（A）：（B）＝90：10～10：90の範囲で含有し、さらにクマロン－インデンスチレン樹脂（C）を使用しているため、耐塩化亜鉛性と、燃料油バリア性とを両立することができた。なかでも、実施例1～5は、上記クマロン－インデンスチレン樹脂（C）の含有量が、半芳香族ポリアミド樹脂（A）および半芳香族ポリアミド樹脂（B）の合計100重量部に対して0.1～10重量部であるため、耐衝撃性にも優れていた。

[0047] なお、本発明者らは、全実施例において、上記（Ａ）からなる母相中に上記（Ｂ）からなる相が分散され、かつ上記（Ｂ）からなる相中に上記（Ｃ）が含有されていることを、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により確認している。

[0048] これに対して、比較例１は、クマロンーインデンスチレン樹脂（Ｃ）を配合していないため、耐塩化亜鉛性が劣っていた。

比較例２は、炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）の配合量が多すぎるため、燃料油バリア性が劣っていた。

比較例３は、炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）の配合量が少なすぎるため、耐塩化亜鉛性が劣っていた。

[0049] なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明の自動車用チューブは、ガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃料、圧縮天然ガス（ＣＮＧ）、液化石油ガス（ＬＰＧ）等の自動車用燃料チューブとして好適に用いられるが、自動車用の冷媒輸送チューブ、ラジエーターチューブ等に使用することもできる。なお、本発明の自動車用チューブは、自動車のみならず、その他の輸送機械（飛行機、フォークリフト、ショベルカー、クレーン等の産業用輸送車両、鉄道車両等）等に用いることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｃ）を含有する自動車用チューブ樹脂組成物であって、上記（Ａ）からなる母相中に上記（Ｂ）からなる相が分散され、かつ上記（Ｂ）からなる相中に上記（Ｃ）が含有され、上記（Ａ）と（Ｂ）との含有割合が、重量比で、（Ａ）：（Ｂ）＝９０：１０～１０：９０であることを特徴とする自動車用チューブ樹脂組成物。
- （Ａ）炭素数８～１２の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。
- （Ｂ）炭素数４～６の脂肪族鎖を有する半芳香族ポリアミド樹脂。
- （Ｃ）クマロン－インデンスチレン樹脂。
- [請求項2] （Ｃ）の含有量が、（Ａ）および（Ｂ）の合計１００重量部に対して０．１～１５重量部である請求項１記載の自動車用チューブ樹脂組成物。
- [請求項3] （Ａ）が、ポリアミド９Ｔ、ポリアミド１０Ｔ、ポリアミド１１Ｔおよびポリアミド１２Ｔからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項１または２記載の自動車用チューブ樹脂組成物。
- [請求項4] （Ｂ）が、ポリアミド４Ｔおよびポリアミド６Ｔの少なくとも一方である請求項１～３のいずれか一項に記載の自動車用チューブ樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の自動車用チューブ樹脂組成物からなる樹脂層を有することを特徴とする自動車用チューブ。
- [請求項6] 自動車用燃料チューブである請求項５記載の自動車用チューブ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00(2006.01)i, C08L45/02(2006.01)i, F16L11/04(2006.01)i

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)

C08L77/00, C08L45/02, F16L11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-23861 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 28 January 1992 (28.01.1992), claims (Family: none)	1-6
A	JP 9-76429 A (Toray Industries, Inc.), 25 March 1997 (25.03.1997), claims (Family: none)	1-6
A	WO 99/48970 A1 (Ube Industries, Ltd.), 30 September 1999 (30.09.1999), claims (Family: none)	1-6

☒ 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 application or patent 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
06 August, 2014 (06.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2793 A (Ube Industries, Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), claims; paragraphs [0001], [0052] (Family: none)	1-6
A	JP 2002-60567 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims; paragraph [0020] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-56753 A (Daimaru Sangyo Kaisha, Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; paragraph [0049] & WO 2008/026561 A1	1-6
A	JP 2009-79119 A (Kaneka Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims; paragraph [0139] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L77/00(2006.01)i, C08L45/02(2006.01)i, F16L11/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L77/00, C08L45/02, F16L11/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	JP 4-23861 A（新日鐵化学株式会社）1992.01.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 9-76429 A（東レ株式会社）1997.03.25, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 6
A	WO 99/48970 A1（宇部興産株式会社）1999.09.30, 請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 6

☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

0 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	JP 2001-2793 A (宇部興産株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲, [0001][0052] (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2002-60567 A (三井化学株式会社) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲、[0020] (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2008-56753 A (大丸産業株式会社) 2008. 03. 13, 特許請求の範囲、[0049] & WO 2008/026561 A1	1 - 6
A	JP 2009-79119 A (株式会社カネカ) 2009. 04. 16, 特許請求の範囲、[0139] (ファミリーなし)	1 - 6