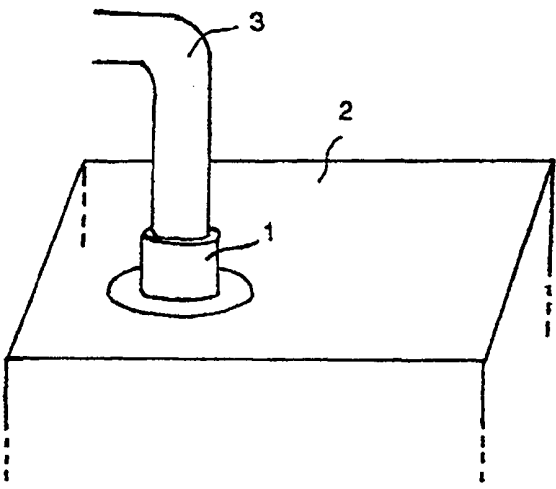


(51) 国際特許分類7 B65D 43/00, B60K 15/05	A1	(11) 国際公開番号 WO00/51907 (43) 国際公開日 2000年9月8日(08.09.00)																					
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01248 (22) 国際出願日 2000年3月2日(02.03.00) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平11/56546</td> <td>1999年3月4日(04.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/172151</td> <td>1999年6月18日(18.06.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/172152</td> <td>1999年6月18日(18.06.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/253006</td> <td>1999年9月7日(07.09.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/253007</td> <td>1999年9月7日(07.09.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/316838</td> <td>1999年11月8日(08.11.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/316839</td> <td>1999年11月8日(08.11.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 クラレ(KURARAY CO., LTD.)(JP/JP] 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 林七歩才(HAYASHI, Nahoto)(JP/JP] 下 浩幸(SHIMO, Hiroyuki)(JP/JP] 道畑佳子(MICHIHATA, Keizo)(JP/JP] 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内 Okayama, (JP)		特願平11/56546	1999年3月4日(04.03.99)	JP	特願平11/172151	1999年6月18日(18.06.99)	JP	特願平11/172152	1999年6月18日(18.06.99)	JP	特願平11/253006	1999年9月7日(07.09.99)	JP	特願平11/253007	1999年9月7日(07.09.99)	JP	特願平11/316838	1999年11月8日(08.11.99)	JP	特願平11/316839	1999年11月8日(08.11.99)	JP	(74) 代理人 羽田泰彦(HANEDA, Yasuhiko)(JP/JP] 〒103-8254 東京都中央区日本橋3丁目1番6号 株式会社 クラレ内 Tokyo, (JP) 館野 均(TACHINO, Hitoshi)(JP/JP] 〒299-0128 千葉県市原市椎の木台二丁目9番6号 Chiba, (JP) 弁理士 南條博道(NANJO, Hiromichi) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番4号 大三ビル3階 Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
特願平11/56546	1999年3月4日(04.03.99)	JP																					
特願平11/172151	1999年6月18日(18.06.99)	JP																					
特願平11/172152	1999年6月18日(18.06.99)	JP																					
特願平11/253006	1999年9月7日(07.09.99)	JP																					
特願平11/253007	1999年9月7日(07.09.99)	JP																					
特願平11/316838	1999年11月8日(08.11.99)	JP																					
特願平11/316839	1999年11月8日(08.11.99)	JP																					
(54)Title: FUEL CONTAINER (54)発明の名称 燃料容器  (57) Abstract A molded part manufactured by blending or laminating a barrier resin having a solubility parameter (calculated from the Fedors equation) over 11 and a thermoplastic resin having a solubility parameter (calculated from the Fedors equation) under 11. The molded part is excellent in gasoline barrier properties, thermal fusibility and mechanical strength. A fuel container (2) provided with the molded part (1) is drastically improved in leakage of fuel from the molded part portion.																							

(57)要約

11を超える溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有するバリア性樹脂と11以下の溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有する熱可塑性樹脂とを配合または積層してなる成形部品は、ガソリンバリア性に優れ、熱融着性、および機械強度に優れた性能を発揮する。このような成形部品（1）が装着された燃料容器（2）は、当該成形部品部分からの燃料の漏れが大幅に改善される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

燃料容器

5 技術分野

本発明は、ガソリンバリア性、熱融着性、および機械強度に優れた燃料容器用成形部品が、燃料容器本体に装着された燃料容器に関する。

背景技術

10 近年、自動車用に代表される燃料容器において、軽量化、防錆性、易成形加工性、リサイクル性などの点から、金属製から熱可塑性樹脂製の燃料容器への実用化が積極的に進められている。

しかしながら、熱可塑性樹脂製の燃料容器を用いた場合、燃料容器本体からのガソリン成分の透過・揮発が問題となる。そこで、高いガスバリア性を有するエチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略す）を含む多層燃料容器が開発されている（特開平9-29904号公報）。このように燃料容器にEVOHを含有させることにより、燃料容器本体からのガソリン成分の透過・揮発は大幅に改善されている。

他方で、燃料容器に付属する成形部品（例えば、燃料チューブ、給油口のガス抜きライン、圧抜き用バルブ、およびこれら容器本体とのコネクターなど）は、一般には、高密度ポリエチレン製のものが使用されている。このため、燃料が透過・揮発する。従って、燃料容器本体をガスバリア性の優れたものとしても、接続する成形部品から燃料が透過、揮発し、しかもその量は無視できない量となる。

25 このため高密度ポリエチレンの代わりにバリア性樹脂（例えば、EVOHなど）を使用することが考えられる。しかし、バリア性樹脂のみを燃料容器

用成形部品として用いた場合は、ガソリンが透過・揮発するという問題点は解決できるが、燃料容器本体との熱融着性、機械強度、耐衝撃性などが不満足なものとなる。

5 そのため、ガソリンバリア性、熱融着性、および機械強度に優れた性能を発揮する燃料容器用成形部品が望まれている。このような成形部品を装着した燃料容器は、この成形部品部分からの燃料の漏れが大幅に改善される。

発明の開示

10 本発明は、11を超える溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有するバリア性樹脂（A）と11以下の溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有する熱可塑性樹脂（B）とを配合または積層してなる成形部品が燃料容器本体に装着された燃料容器に関する。

15 好ましい実施態様においては、前記成形部品が単層の成形部品であり、前記バリア性樹脂（A）5～70重量%と前記熱可塑性樹脂（B）30～95重量%とを配合してなる樹脂組成物を成形してなる部品である。

 好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂（A）のガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / \text{ m}^2 \cdot \text{ d a y}$ （40℃－65%RHで測定した値）以下である。

20 さらに、好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂（A）がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選択される少なくとも一種である。

 また、好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂（A）がエチレン含量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体である。

25 別の好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂（B）がポリオレフィン系樹脂である。

好ましい実施態様においては、前記ポリオレフィン系樹脂がエチレン含有量70～99モル%、ケン化度40%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される。

5 また、別の好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂(B)が相容化剤(C)および(C)以外の11以下の溶解性パラメーター(Fedorsの式から算出)を有する熱可塑性樹脂(D)からなり、かつ、成分(A)、(C)および(D)の配合割合が(A)5～70重量%、(C)1～85重量%および(D)10～94重量%である。

10 より好ましい実施態様においては、前記相容化剤(C)がエチレン含有量70～99モル%、ケン化度40%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される。

15 また、好ましい実施態様においては、前記相容化剤(C)がポリアミド2～98重量%、およびカルボン酸変性ポリオレフィン2～98重量%からなる樹脂組成物である。

好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂(D)が密度0.93g/cm³以上のポリエチレンである。

20 さらに好ましい実施態様においては、前記成形部品の全部または一部が射出成形法で形成された成形部品である。

また、好ましい実施態様においては、本発明の成形部品は多層構造を有しており、前記成形部品がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選択される少なくとも一種であるバリア性樹脂(A)層と、熱可塑性樹脂(B)層とを含む多層成形部品である。

25 好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂(A)がエチレン含量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体

(A1) からなる。

別の好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂 (A) 層がエチレンービニルアルコール共重合体 10～80 重量%、相容化剤 (C) 1～90 重量%、および、(A)、(C) 以外の 11 以下の溶解性パラメーター (F e d o r s の式から算出) を有する熱可塑性樹脂 (D) 0～89 重量%からなる樹脂組成物である。

さらに、別の好ましい実施態様においては、前記相容化剤 (C) がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される。

好ましい実施態様においては、前記相容化剤 (C) がポリアミド 2～98 重量%とカルボン酸変性ポリオレフィン 2～98 重量%とからなる樹脂組成物である。

さらに、好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂 (B) 層がポリオレフィン系樹脂である。

好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂 (B) 層が密度 0.93 g/cm³ 以上のポリエチレンからなる。

より好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂 (B) 層がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される。

より好ましい実施態様においては、前記熱可塑性樹脂 (B) 層がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される少なくとも一種の相容化剤 (C) 1～99 重量%および (C) 以外の 11 以下の溶解性パラメーター (F e d o r s の

式から算出)を有する熱可塑性樹脂(D) 1~99重量%からなる樹脂組成物である。

5 そして好ましい実施態様においては、前記バリア性樹脂(A)層または熱可塑性樹脂(B)層の少なくとも一層が無機フィラーを1~50重量%含有している。

好ましい実施態様においては、前記成形部品が多層射出成形機、二色成形機、または共射出成形機により成形されている。

より好ましい実施態様においては、前記成形部品が熱可塑性樹脂(B)層を介して燃料容器本体に装着されてなる。

10 好ましい実施態様においては、前記成形部品が燃料容器用コネクタ、燃料容器用キャップまたは燃料容器用バルブである。

そして、好ましい実施態様においては、前記成形部品が熱融着によって燃料容器本体に装着されてなる。

15 また、本発明は、前記バリア性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(B)とを配合または積層してなる成形部品が、燃料容器本体に装着された燃料容器に、熱硬化性樹脂(E)からなる部品が該成形部品を介して装着されている燃料容器に関する。

そして、好ましい実施態様においては、前記熱硬化性樹脂(E)がポリメチレンオキサイドである。

20 上記の本発明により、ガソリンバリア性、熱融着性、および機械強度に優れた性能を発揮する燃料容器用成形部品が提供され、上記問題点が解決する。

図面の簡単な説明

図1は円筒状射出成形品(コネクタ様成形品)を示す図である。

25 図2はコネクタ様成形品の使用形態を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、11を超える溶解性パラメーター（F e d o r sの式から算出）を有するバリア性樹脂（A）と11以下の溶解性パラメーター（F e d o r sの式から算出）を有する熱可塑性樹脂（B）とを配合または積層してなる成形部品が燃料容器本体に装着された燃料容器に関する。

本発明の燃料容器における「燃料」は、ガソリンのみならず、アルコール含有ガソリン（メタノールなどのアルコールを含有する）、MTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）含有ガソリンなどの、いわゆる含酸素ガソリンも含む。

（バリア性樹脂（A））

本発明に用いられるバリア性樹脂（A）は、11を超える溶解性パラメーター（F e d o r sの式から算出）を有し、かつ本発明の燃料容器に充填される燃料に対して、バリア性を有する樹脂である。かかるバリア性樹脂（A）としては、ガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （ $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値）以下であることが好ましい。ガソリン透過量の上限はより好適には $10\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好適には $1\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、特に好適には $0.5\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、最適には $0.1\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。ここでガソリン透過量の測定に用いられるガソリンは、R e f. Cと呼ばれるトルエン／イソオクタン＝1／1の体積分率で混合されるモデルガソリンである。

本発明に用いられるバリア性樹脂（A）として、ポリビニルアルコール系樹脂（A1）、ポリアミド（A2）および脂肪族ポリケトン（A3）が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。これらの樹脂の中でも、ガソリンバリア性の観点から、本発明に用いられる

バリア性樹脂（A）としてはポリビニルアルコール系樹脂（A1）およびポリアミド（A2）が好適であり、特にポリビニルアルコール系樹脂（A1）が好適である。

5 本発明において「ポリビニルアルコール系樹脂」とは、ビニルエステル重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる樹脂をいう。

10 本発明に用いられるポリビニルアルコール系樹脂（A1）のビニルエステル成分のケン化度は好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には99%以上である。ケン化度が90モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下する虞があり、かつガソリンバリア性が不十分になる虞がある。ポリビニルアルコール系樹脂（A1）は、ケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂の配合物であってもよい。このような場合には、配合重量比から算出される平均値をケン化度とする。かかるポリビニルアルコール系樹脂（A1）のケン化度は、核磁気共鳴（NM
15 R）法により求めることができる。

本発明に用いられるポリビニルアルコール系樹脂（A1）としては、熔融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好であり、かつ優れたガソリンバリア性を有する観点から、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）が好適である。

20 EVOHとしては、エチレンービニルエステル共重合体をけん化して得られるものが好ましい。その中でもエチレン含量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。EVOHのエチレン含量の下限は、好ましくは15モル%以上であり、より好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは25モル%以上である。また、エチレン含
25 量の上限は、好ましくは55モル%以下であり、より好ましくは50モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満では熔融成形性が悪くなる虞が

あり、耐水性、耐熱水性が低下する虞がある。一方、60モル%を超える場合は、バリア性が不足する虞がある。ビニルエステル成分のケン化度は85%以上が好ましく、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは99%以上である。けん化度が85%未満では、ガソリンバリア性、熱安定性が不十分となる虞がある。

EVOHの製造に用い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は共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、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、あるいは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルもしくは（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、及び、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンを共重合することも出来る。

さらに、本発明の目的を阻害しない範囲でEVOHにホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

ホウ素化合物をブレンドする場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20～2000ppm、より好ましくは50～1000ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではそのような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となる場合がある。

また、本発明に用いられるEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm含有させることも相容性の改善のために効果的であることから好ましい。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらには30～500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好適である。

また、本発明に用いられるEVOHに対しリン化合物を、リン元素換算で2～200ppm、より好適には3～150ppm、最適には5～100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色の問題が発生しやすくなる。

EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナ

トリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましく、特に好ましくはリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウムである。

5 また本発明の目的を阻害しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）、グリセリンやグリセリンモノステアレートなどの可塑剤をEVOHにブレンドすることもできる。また、高級脂肪族カルボン酸の金属塩またはヒドロタルサイト化合物などを添加することは、EVOHの熱による劣化を防ぐという観点から有効である。

10 本発明に用いられるEVOHの好適なメルトフローレート（MFR）（190℃-荷重2160g）は0.1～50g/10分であり、より好適には0.3～40g/10分、更に好適には0.5～30g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは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、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

本発明のバリア性樹脂（A）として用いられるポリアミド（A2）は、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド（ナイロンー6）、
20 ポリウンデカンアミド（ナイロンー11）、ポリラウリルラクタム（ナイロンー12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロンー6, 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロンー6, 12）の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体（ナイロンー6/12）、カプロラクタム/アミノウンデカン酸重合体（ナイロンー6/11）、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸重合体（ナイロンー6, 9）、カプロラクタム/
25 ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロンー6/6,

6)、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサ
メチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロンー6／6，6／6，
12）、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとの重合体、あるいはヘキサ
メチレンジアミンとm，p－フタル酸との重合体である芳香族系ナイロンな
5 5
どが挙げられる。これらのポリアミドは、それぞれ単独で用いることもでき
るし、2種以上を混合して用いることもできる。これらのポリアミドの中
でも、ナイロンー6がガソリンバリア性の観点から好適である。

本発明のバリア性樹脂（A）として用いられる脂肪族ポリケトン（A3）
とは、一酸化炭素－エチレン系共重合体であり、一酸化炭素－エチレン共重
10 10
合体としては、一酸化炭素とエチレンとを共重合して得たもの、または一酸
化炭素とエチレンを主体とし、これにエチレン以外の不飽和化合物を共重合
して得たものが挙げられる。ここで、エチレン以外の不飽和化合物としては、
炭素数3以上の α －オレフィン、スチレン、ジエン、ビニルエステル、脂肪
族不飽和カルボン酸エステルなどが挙げられる。共重合体としては、ランダ
ム共重合体、交互共重合体などが挙げられるが、結晶性が高くなる交互共重
15 15
合体がバリア性の面で好ましい。

交互共重合体のなかでは、一酸化炭素あるいはエチレン以外の第3成分に
よる共重合が施されている方が、融点が低下するので、溶融安定性の観点か
ら好ましい。共重合される単量体のうち好適なものとして α －オレフィンが
20 20
挙げられ、プロピレン、ブテンー1、イソブテン、ペンテンー1、4－メチ
ルペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、ドデセンー1などが挙げら
れるが、なかでも炭素数3～8個の α －オレフィンが好ましく、特にプロピ
レンが好適である。これら α －オレフィンの共重合量はポリケトンに対して
0.5～7重量%であることが、適当な結晶性と溶融安定性を確保できる観
25 25
点から好ましい。

また、共重合されるジエンとしては炭素数4～12個のものが好ましく、

ブタジエン、イソプレン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、
1, 9-デカジエンなどが挙げられる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニ
ル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、などが挙げられる。脂肪族不
飽和カルボン酸、その塩およびそのエステルとしては、アクリル酸、メタク
5 リル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸エステル、
メタクリル酸エステル、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、
フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸モノエステル、イ
タコン酸ジエステル（これらのエステルとしてはメチルエステル、エチルエ
10 ステルなどのアルキルエステルなど）、アクリル酸塩、マレイン酸塩、イタ
コン酸塩（これらの塩としては1価または2価の金属塩など）が挙げられる。
これらの共重合単量体は一種のみでなく、二種類以上を組み合わせ用いて
も良い。

脂肪族ポリケトン（A3）の製造方法としては、公知の方法、例えば、米
国特許第2, 495, 286号および特開昭53-128690号、特開昭
15 59-197427号、特開昭61-91226号、特開昭62-2324
34号、特開昭62-53332号、特開昭63-3025号、特開昭63
-105031号、特開昭63-154737号、特開平1-149829
号、特開平1-201333号、特開平2-67319号などに記載されて
いる方法が挙げられるが、特にそれに制限されるものではない。

20 本発明に用いられる脂肪族ポリケトンの好適なメルトフローレート（MFR）
は、 $0.01 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ （ 230°C —荷重2160g）、最適に
は $0.1 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。MFRが前記範囲にある場合、樹脂の流
動性は優れ、さらに成形加工性も優れたものとなる。

25 （熱可塑性樹脂（B））

本発明に用いられる、11以下の溶解性パラメーター（Fedorovの式

から算出)を有する熱可塑性樹脂(B)としては、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。熱可塑性樹脂からなる燃料容器に燃料容器用成形部品を装着する場合、作業工程の簡略化などの観点から熱融着により装着されることが多い。一般に、熱可塑性樹脂からなる燃料容器本体の最外層には、十分な機械強度を得るために、ポリオレフィン系樹脂、好ましくは高密度ポリエチレンが用いられる。かかるポリオレフィン系樹脂の溶解性パラメーターは1.1以下であるため、熱可塑性樹脂(B)の溶解性パラメーターが1.1を超える場合は、燃料容器本体と燃料容器用成形部品の熱融着性が不十分となり、本発明の燃料容器の性能が十分に発揮できない。これらの熱可塑性樹脂(B)は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

これらの熱可塑性樹脂(B)の中でもポリオレフィン系樹脂を用いることが燃料容器本体との熱融着性の観点から好ましい。

ポリオレフィン系樹脂としては、高密度、低密度もしくは超低密度ポリエチレン、カルボン酸変性ポリオレフィン、ボロン酸変性ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などから選ばれた α -オレフィン同士の共重合体などが例示される。また、 α -オレフィンに以下の成分：ジオレフィン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニル化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸エステルなど；を共重合したものも含まれる。また、スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(ABS)、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(AS)、スチレン-イソブチレンとのブロック共重合体、スチレン-ブタジエンとの共重合体あるいはスチレン-イソブチレンとのブロック共重合体等が挙げられる。

上記ポリオレフィン系樹脂の中でも、密度 0.93 g/cm^3 以上のポリ

エチレン、エチレン含有量70～99モル%、ケン化度40%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィン、およびボロン酸変性ポリオレフィンが好ましい。

5 本発明に用いられるエチレン含有率が70～99モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が40%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、相容性の改良の観点から、エチレン含有率は72～96モル%であることがより好ましく、72～94モル%のものが更に好ましい。また酢酸ビニル成分のケン化度は、45%以上が好ましい。ケン化度の上限は特になく、実質的に100%のケン化度のものも使用できる。

10 上記のエチレン含有率が70～99モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が40%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、好適にはバリア性樹脂（A）、特に好ましくはEVOHと配合させて用いられる。酢酸ビニル成分のケン化度が40%未満、あるいはエチレン含有率が99モル%を超える場合には、EVOHとの相容性が低下し、成形性が悪くなることがある。

15 また、エチレン含有率が70モル%に満たない場合は、燃料容器用成形部品と燃料容器本体との熱融着性が不十分なものとなる。

本発明に用いられるエチレン含有率が70～99モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が40%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物のメルトフローレート（MFR）（210℃－荷重2160g）は0.1g/10分以上であることが好ましく、好適には0.5g/10分以上であり、100g/10分以下、より好適には50g/10分以下、最適には30g/10分以下であることが望ましい。

20

本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン、特にα-オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる共重合体のことをいい、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンおよびポリ

25

オレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在しているものも含まれる。カルボン酸変性ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（例えば、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（VLDPE）など）、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、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共重合体等の各種ポリオレフィンが挙げられる。

不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは0.5～20モル%、より好ましくは2～15モル%、さらに好ましくは3～12モル%である。不飽和カルボン酸無水物としては無水イタコン酸、無水マレイン酸等が例示され、特に無水マレイン酸が好適である。不飽和カルボン酸無水物の含有量としては、好ましくは0.0001～5モル%、より好ましくは0.0005～3モル%、更に好ましくは0.001～1モル%である。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素などが例示される。

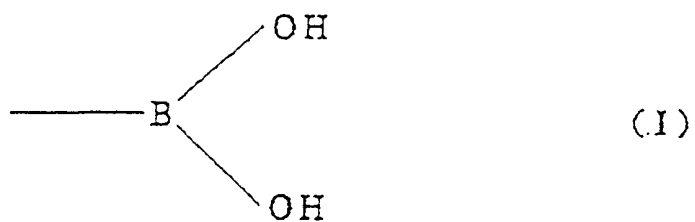
カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などの遷移金属が例示され、特に亜鉛を用いた場合が相容性の点で好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンの金属塩における中和度は、100%以下、特に90%以下、さらに70%以下の

範囲が望ましい。中和度の下限值については、通常５％以上、特に１０％以上、さらには３０％以上が望ましい。

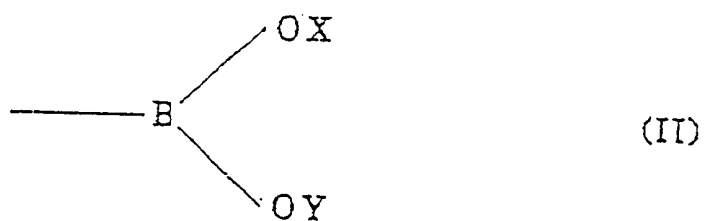
本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンのメルトフローレート（MFR）（１９０℃－荷重２１６０ｇ）は、好ましくは０．０１～５０ｇ／１０分、より好ましくは０．０５～３０ｇ／１０分、さらに好ましくは０．１～１０ｇ／１０分である。これらのカルボン酸変性ポリオレフィンは、それぞれ単独で用いることもできるし、２種以上を混合して用いることもできる。

本発明で用いられるボロン酸変性ポリオレフィンとは、ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィンである。

本発明に使用するボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィンとは、ボロン酸基、ボリン酸基あるいは水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素－炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合したポリオレフィンである。このうち前記官能基が側鎖または末端に結合したポリオレフィンが好ましく、末端に結合したポリオレフィンが最適である。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。またホウ素－炭素結合の炭素は後述するポリオレフィンのベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素－炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合が挙げられる。本発明においてはボロン酸基を有するポリオレフィンが最適であるので、以下この点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記式（Ⅰ）で示されるものである。

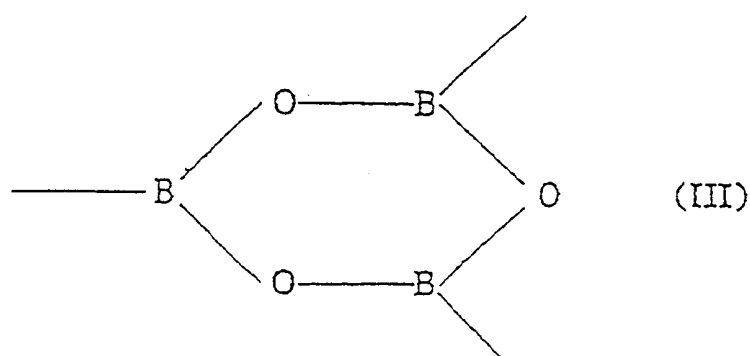


- 5 また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単にホウ素含有基と略記する）としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式（I）で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式（II）で示されるボロンエステル基、
- 10 下記一般式（III）で示されるボロン酸無水物基、下記一般式（IV）で示されるボロン酸塩基が挙げられる。

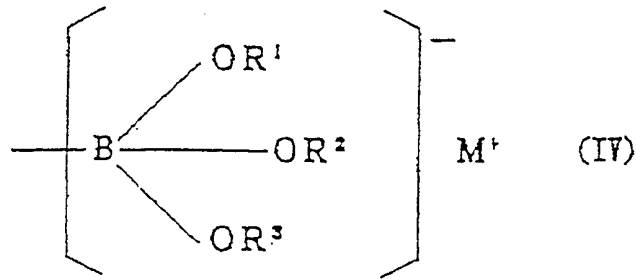


15

20



25



5

{式中、X, Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など）、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ビフェニル基など）を表し、X, Yは同じ基でもよいし、異なってもよい。またXとYは結合していてもよい。ただしX, Yがともに水素原子である場合除かれる。またR¹, R², R³は上記X, Yが同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表し、R¹, R², R³は同じ基でもよいし、異なってもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。また上記のX, Y, R¹, R², R³には他の基、たとえばカルボキシ基、ハロゲン原子などを有していてもよい。

15

一般式 (I I) ~ (I V) で示されるボロン酸エステルの具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジブ
 20 ロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチル
 エステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、
 ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエ
 ステル基（ボロン酸1, 2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1, 3-
 25 -プロパンジオールエステル基）、ボロン酸トリメチレングリコールエステ
 ル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエ
 ステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタン

25

エステル基等のボロン酸エステル基；ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。前記の官能基の中でもとくにボロン酸エチレングリコールエステル基などのボロン酸エステル基がEVOHとの相容性の点から好ましい。なお前記の水の存在下で

5 ボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、ポリオレフィンを、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはボリン酸基に転化しうる基を意味する。

- 10 前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g（ミリ当量/g）が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。この程度の少量の官能基の存在により、樹脂組成物の相容性等が著しく改善されることは驚くべきことである。

- 15 ホウ素含有基を有するポリオレフィンのベースポリマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等が挙げられる。

- 20 ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体（超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体）、が好適なものとして挙げられる。

- 25 次に本発明に用いるボロン酸基およびホウ素含有基を有するオレフィン系重合体の代表的製法について述べる。ボロン酸基あるいは水の存在によりボ

ロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素－炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られる。

原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表的製法としては、1) 通常オレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；2) 通常オレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る製法；3) オレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。1) については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、DE 4 0 3 0 3 9 9）が好ましい。2) については、公知の方法（例えば、USP 2 8 3 5 6 5 9, USP 3 0 8 7 9 2 2）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で300℃～500℃の温度で熱分解することによって得られる。3) については公知のチーグラ系触媒を用いたオレフィン－ジエン系重合体の製法（例えば、特開昭50－44281、DE 3 0 2 1 2 7 3）を用いることができる。

ボラン錯体としては、ボラン－テトラヒドロフラン錯体、ボラン－ジメチルスルフィド錯体、ボラン－ピリジン錯体、ボラン－トリメチルアミン錯体、

ボラントリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボラントリエチルアミン錯体およびボラントリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

導入する反応は、反応温度25℃～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1分～10時間、好ましくは5分～5時間行うのがよい。

水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1から100等量以上の大過剰量を用い、25℃～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合溶媒中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂（B）の好適なメルトフローレート（MFR）（190℃-荷重2160g）は、好ましくは0.01～100g/

10分、さらに好ましくは0.03～50g/10分、最適には0.1～30g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは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、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。

(相容化剤 (C))

本発明の燃料容器は、バリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) を配合または積層してなる成形部品を燃料容器本体に装着してなる。

10 成形部品が、バリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) を配合してなる樹脂組成物からなる場合、熱可塑性樹脂 (B) が相容化剤 (C) および (C) 以外の11以下の溶解性パラメーター (Fedorsの式から算出) を有する熱可塑性樹脂 (D) からなり、かつ成分 (A)、(C) および (D) の配合割合が (A) 5～70重量%、(C) 1～85重量%、(D) 10～94
15 重量%であることが好ましい。かかる構成を採用することによりバリア性樹脂 (A) 層と熱可塑性樹脂 (D) の相容性を向上させ、得られる樹脂組成物に安定したモルフォロジーを形成させることが可能となる。

また、成形部品がバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) を積層してなる場合は、バリア性樹脂 (A) 層に相容化剤 (C) を含ませるか、熱可塑性樹脂 (B) 層として相容化剤 (C) および (C) 以外の11以下の溶解性パラメーター (Fedorsの式から算出) を有する熱可塑性樹脂 (D) からなる樹脂組成物を用いることにより、得られる(燃料容器用)多層成形部品の各層間の接着性を向上させることができる。

相容化剤 (C) としては特に限定されないが、好適な例として、エチレン含有量70～99モル%、ケン化度40%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C1)、カルボン酸変性ポリオレフィン (C2)、ボロン酸

変性ポリオレフィン (C 3) などが挙げられる。これらの相容化剤 (C) は単独で用いても良いし、2 種以上を混合して用いてもよい。

また、バリア性樹脂 (A)、相容化剤 (C) および熱可塑性樹脂 (D) からなる樹脂組成物を用いるに際し、バリア性樹脂 (A) としてポリビニルアルコール系樹脂 (A 1)、特に、EVOHを用いる場合は、相容化剤 (C) としてポリアミド 2~98 重量%、カルボン酸変性ポリオレフィン 98~2 重量%からなる樹脂組成物を使用することが好ましい。かかる相容化剤を用いることにより、バリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (D) の相容性が著しく改善され、成形部品の耐衝撃性 (多層成形部品の場合は層間接着性) を向上させることが可能な観点から好適である。

相容化剤 (C) がポリアミド 2~98 重量%、カルボン酸変性ポリオレフィン 98~2 重量%からなる樹脂組成物である場合、EVOHとの相容性の観点から、相容化剤 (C) に用いられるポリアミド樹脂としては、ナイロン 6 成分を含むポリアミド樹脂 (例えば、ナイロンー 6、ナイロンー 6, 12、ナイロンー 6 / 12、ナイロンー 6 / 6, 6 等) が好ましい。EVOHとポリアミド樹脂は高温での熔融過程で反応してゲル化する。そこで、ブレンド組成物の熱劣化を抑制する点から、ポリアミド樹脂の融点は 240℃以下が好ましく、230℃以下であることが、より好ましい。

EVOHとの相容化のために使用されるポリアミド樹脂の好適なメルトフローレート (MFR) (210℃-荷重 2160 g) は 0.1~50 g / 10 min.、最適には 0.5~30 g / 10 min. である。但し、融点が 210℃付近あるいは 210℃を超えるものは 2160 g 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、MFRの対数を縦軸にプロットし、210℃に外挿した値で表す。

ポリアミドおよびカルボン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物を相容化剤 (C) として用いる場合、使用されるカルボン酸変性ポリオレフィン

としては、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物をランダム共重合して得られる重合体が好ましく、エチレンと不飽和カルボン酸またはその無水物がランダムに共重合していることがさらに望ましい。ランダム共重合体またはその金属塩がグラフト化合物よりも優れている理由は、グラフト化合物では、ポリアミドと配合した際に、バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（D）との相容性を発揮するのに必要な高い酸含有量を得ることが難しいためである。さらに、不飽和カルボン酸、例えば無水マレイン酸のグラフト化合物の場合は、EVOH中の水酸基とグラフト共重合体中のカルボキシル基が反応して、ゲル・フィッシュアイの原因となるため、好ましくない場合がある。

不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは2～15モル%、さらに好ましくは3～12モル%である。不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタアクリル酸が好ましい。また、共重合体に含有されても良い他の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルのような不飽和カルボン酸エステル、一酸炭素などが例示される。また、本発明の燃料容器に用いられる燃料容器用成形部品を製造するための樹脂組成物において、カルボン酸ポリオレフィンより、その金属塩がより好ましく用いられる。カルボン酸変性ポリオレフィンより、その金属塩を用いる方が優れている理由は明確でないが、金属塩の方が極性が高くなるために、ポリアミド樹脂に対する相容性が増すためと考えられる。

カルボン酸ポリオレフィンの金属塩における金属イオンとしては、リチウ

ム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などの遷移金属が例示され、特に亜鉛を用いた場合がポリアミド樹脂に対する相容性の点で好ましい。カルボン酸ポリオレフィンの金属塩における中和度は、100%以下、特に90%以下、さらに70%以下の範囲が望ましい。中和度の下限值については、通常5%以上、特に10%以上、さらには30%以上が望ましい。

(熱可塑性樹脂 (D))

熱可塑性樹脂 (D) としては、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。この中でも、ポリオレフィン系樹脂が成形部品の熱融着性や経済性等の観点から、特に好適である。熱可塑性樹脂 (D) の溶解性パラメーターが11を超える場合は、本発明の燃料容器用成形部品の燃料容器本体との熱融着性が不十分となる。

ポリオレフィン系樹脂としては、高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などから選ばれた α -オレフィン同士との共重合体などが例示される。

この中でも、熱可塑性樹脂 (D) として密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合、耐衝撃性、熱融着性の改善効果が優れる観点で好適である。熱可塑性樹脂製の燃料容器本体の最外層は高密度ポリエチレンであることが多いため、かかる構成を採用することにより、特に熱融着性の改善効果が大きくなる。ポリエチレンは密度が 0.93 g/cm^3 以上であることが好適であり、密度が 0.93 g/cm^3 未満では、耐衝撃性等の機械強度の改善効果が不十分となる虞がある。

(樹脂組成物の混練方法)

本発明に用いられる樹脂組成物は、通常の熔融混練装置により各成分を熔融混合することにより容易に得ることができる。各成分をブレンドする方法は特に限定されるものではないが、バリア性樹脂（A）、熱可塑性樹脂（B）、相容化剤（C）、熱可塑性樹脂（D）を適宜組合せて、単軸または

5 二軸スクリー押出機などで熔融混練し、ペレット化し乾燥する方法等が挙げられる。熔融配合操作においては、ブレンドが不均一になったり、ゲル、ブツが発生、混入したりする可能性があるので、ブレンドペレット化はなるべく混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出しすることが望ましい。

10

（樹脂添加物）

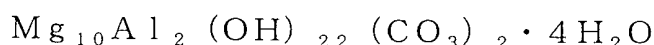
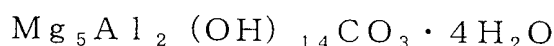
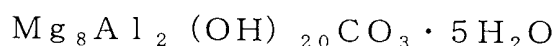
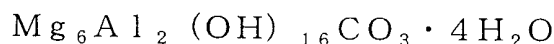
本発明に用いられる樹脂組成物中には、適切な添加剤（例えば、熱安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤など）が含まれてもよいが、これらの添加剤は、本発明の効果を阻害しない範囲で使用される。また、高級

15 脂肪酸カルボン酸の金属塩またはハイドロタルサイト化合物などを添加することは、バリア性樹脂（A）がEVOHである場合に、EVOHの熱による劣化を防ぐという観点から有効である。

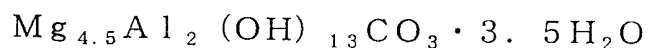
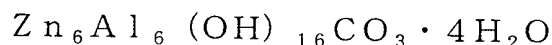
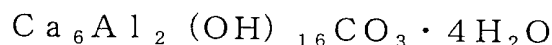
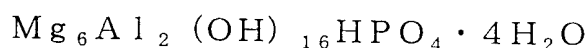
15

ここで、ハイドロタルサイト化合物としては、特に、 $M_x Al_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot a H_2O$ （MはMg、CaまたはZn、AはCO₃またはHPO₄、x、y、z、aは正数）で示される複塩であるハイドロタルサイト化合物を挙げることができる。特に好適なものとして以下のハイドロタルサイト化合物が例示される。

20



25



- 5 また、ハイドロタルサイト化合物として、特開平1-308439号（USP4954557）に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、
 $[\text{Mg}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}]_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ のようなものも用いることができる。

- 10 高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは、炭素数8～22の高級脂肪酸の金属塩をいう。炭素数8～22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などが挙げられる。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどがあげられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

- 15 これらの高級脂肪族カルボン酸の金属塩、またはハイドロタルサイト化合物の含有量は、樹脂組成物の合計重量に対して0.01～3重量部が好ましく、より好適には0.05～2.5重量部である。

- 20 本発明の燃料容器は、上記バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）とを配合または積層してなる成形部品が燃料容器本体に装着されている。

以下、燃料容器に装着する単層の成形部品についてまず説明し、ついで多層の成形部品について説明する。

（単層成形部品）

- 25 単層成形部品においては、熱可塑性樹脂（B）として、密度0.93 g/cm³以上のポリエチレン、カルボン酸変性ポリオレフィン、およびボロン

酸変性ポリオレフィンを用いることが好ましい。

熱可塑性樹脂（B）として密度が 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合、かかる構成の燃料容器用成形部品は従来品よりも耐衝撃性では劣るが、従来の高密度ポリエチレンのみからなる成形部品に比べ、ガソリンバリア性に大きな改善効果が見られる。ポリエチレンは密度が 0.93 g/cm^3 以上であることが好適であり、密度が 0.93 g/cm^3 未満では、得られる燃料容器用成形部品の耐衝撃性等の機械強度が不十分となる虞がある。

熱可塑性樹脂（B）としてカルボン酸変性ポリオレフィンを用いた場合、従来品と比べてガソリンバリア性に大きな改善効果が見られ、また、密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンとバリア性樹脂（A）をブレンドする系に比べ、得られる燃料容器用成形部品の耐衝撃性が優れている観点で更に好適である。

また、熱可塑性樹脂（B）としてボロン酸変性ポリオレフィンを用いた場合、バリア性樹脂（A）との相容性が高く、特にバリア性樹脂（A）としてEVOHを用いた場合にEVOHが非常に良好な分散性を示すため、耐衝撃性等の機械強度に優れるとともに、高いガソリンバリア性および耐有機溶剤性を燃料容器用成形部品に付与できる観点から特に好ましい。

燃料容器に装着する成形部品は、好ましくは上記バリア性樹脂（A）5～70重量%および熱可塑性樹脂（B）30～95重量%からなる樹脂組成物を成形して得られる。より好適にはバリア性樹脂（A）10～60重量%および熱可塑性樹脂（B）40～90重量%であり、さらに好適にはバリア性樹脂（A）20～50重量%および熱可塑性樹脂（B）50～80重量%である。

このような成形部品を用いることにより、ガソリンバリア性、機械強度、および燃料容器本体との熱融着性において優れる燃料容器が得られる。

5 バリア性樹脂（A）が5重量%未満の場合および熱可塑性樹脂（B）が95重量%を超える場合は、成形部品のガソリンバリア性の改善効果が不十分となる虞がある。また、バリア性樹脂（A）が70重量%を超える場合および熱可塑性樹脂（B）が30重量%未満の場合、成形部品の耐衝撃性、耐疲労性および熱融着性などが不満足となる虞がある。

10 本発明に用いられる成形部品においては、バリア性樹脂（A）が連続相、熱可塑性樹脂（B）が分散相となる樹脂組成物を用いる場合、燃料容器本体との熱融着性、耐衝撃性および耐疲労性などの改善効果が不十分となる虞がある。本発明に用いられる燃料容器用成形部品は、バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）の双方が連続相を形成している樹脂組成物、あるいはバリア性樹脂（A）が分散相、熱可塑性樹脂（B）が連続相となる樹脂組成物を用いることが好適であり、バリア性樹脂（A）が分散相、熱可塑性樹脂（B）が連続相となる樹脂組成物を用いることが、バリア性と機械強度を両立させる観点から、特に好ましい。

15

成形部品が、バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）を配合してなる樹脂組成物からなる場合、熱可塑性樹脂（B）が相容化剤（C）および（C）以外の1以下（F e d o r sの式から算出）を有する熱可塑性樹脂（D）からなり、かつ成分（A）、（C）および（D）の配合割合が（A）5～70重量%、（C）1～85重量%、（D）10～94重量%であることが好ましい。かかる構成を採用することによりバリア性樹脂（A）層と熱可塑性樹脂（D）の相容性を向上させ、得られる樹脂組成物に安定したモルフォロジーを形成させることが可能となる。

25 バリア性樹脂（A）が5重量%未満の場合は、成形部品のガソリンバリア性の改善効果が不十分なものとなる虞がある。また、バリア性樹脂（A）が70重量%を超える場合、成形部品の耐衝撃性、耐疲労性および熱融着性な

どが不十分なものとなる虞がある。

相容化剤（C）が1重量%に満たない場合、バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（D）の相容化効果が不満足なものになる虞がある。相容化剤（C）が85重量%を超える場合は、樹脂組成物全体量のうち、バリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（D）の比率が低下するため、本来バリア性樹脂の有するバリア性や熱可塑性樹脂（D）の有する溶融成形性、機械強度、熱融着性等の性能が低下する虞がある。

熱可塑性樹脂（D）が10重量%に満たない場合、溶融成形性、機械強度、熱融着性等の改善効果が不満足となる虞がある。熱可塑性樹脂（D）としてはポリオレフィンである場合が好ましい。ポリオレフィンが10重量%に満たない場合は、ポリオレフィンが有する力学特性、熱融着性が不充分である他、経済性の観点から見た優位性を十分に享受できない虞がある。また、熱可塑性樹脂（D）が94重量%を超える場合は、成形部品のガソリンバリア性の改善効果が不十分なものとなる虞がある。

15

本発明の燃料容器用成形部品においては、バリア性樹脂（A）が連続相、相容化剤（C）および熱可塑性樹脂（D）が分散相となる樹脂組成物を用いる場合、燃料容器本体との熱融着性、耐衝撃性および耐疲労性などの改善効果が不充分となる虞がある。本発明の燃料容器用成形部品は、バリア性樹脂

20

（A）と相容化剤（C）および／または熱可塑性樹脂（D）のいずれもが連続相を形成している樹脂組成物、あるいはバリア性樹脂（A）が分散相、相容化剤（C）および／または熱可塑性樹脂（D）が連続相となる樹脂組成物を用いることが好適であり、バリア性樹脂（A）が分散相、相容化剤（C）および／または熱可塑性樹脂（D）が連続相となる樹脂組成物を用いることが、バリア性と機械強度を両立される観点から、特に好ましい。

25

また、バリア性樹脂（A）としてEVOHを、相容化剤（C）としてポリ

アミド樹脂 (C 4) およびカルボン酸変性ポリオレフィン (好適にはその金属塩) (C 2) を用いる場合は、バリア性樹脂 (A)、相容化剤 (C) および熱可塑性樹脂 (D) の配合重量比は下記式 (1) ~ (4) を満足するものである。

$$5 \quad 0.6 \leq W(A+D) / W(T) \leq 0.995 \quad (1)$$

$$0.005 \leq W(C4+C2) / W(T) \leq 0.4 \quad (2)$$

$$0.5 \leq W(D) / W(A+D) \leq 0.99 \quad (3)$$

$$0.02 \leq W(C4) / W(C4+C2) \leq 0.98 \quad (4)$$

(但し、W (A+D) ; 組成物中の (A) と (D) との合計重量

10 W (C 4) ; 組成物中のポリアミド (C 4) の重量

W (C 4 + C 2) ; 組成物中のポリアミド (C 4) とカルボン酸変性ポリオレフィン (C 2) との合計重量

W (D) ; 組成物中の (D) の重量

W (T) ; 組成物の合計重量)。

15 好適には、

$$0.65 \leq W(A+D) / W(T) \leq 0.99 \quad (1')$$

$$0.01 \leq W(C4+C2) / W(T) \leq 0.35 \quad (2')$$

$$0.55 \leq W(D) / W(A+D) \leq 0.98 \quad (3')$$

$$0.04 \leq W(C4) / W(C4+C2) \leq 0.96 \quad (4')$$

20 であり、より好適には、

$$0.70 \leq W(A+D) / W(T) \leq 0.985 \quad (1'')$$

$$0.015 \leq W(C4+C2) / W(T) \leq 0.30 \quad (2'')$$

$$0.6 \leq W(D) / W(A+D) \leq 0.97 \quad (3'')$$

$$0.05 \leq W(C4) / W(C4+C2) \leq 0.95 \quad (4'')$$

25 である。

W (A+D) / W (T) が 0.995 を超える場合あるいは W (C 4 + C

2) $W(T)$ が 0.005 未満の場合には、EVOH (A) と熱可塑性樹脂 (D) との相容性が低下し、本発明の効果が得られない。また、 $W(A + D) / W(T)$ が 0.6 未満の場合、あるいは $W(C4 + C2) / W(T)$ が 0.4 を超える場合には、組成物全体の量のうち EVOH (A) と熱可塑性樹脂 (D) の比率が低下するため、本来 EVOH (A) の有するバリア性や熱可塑性樹脂 (D) の有する溶融成形性等の性能が低下する虞がある。

また、 $W(C4) / W(C4 + C2)$ が 0.02 未満の場合、EVOH (A) とポリアミド樹脂 (C4) の相容性が低下し、 $W(C4) / W(C4 + C2)$ が 0.98 を超える場合、カルボン酸変性ポリオレフィン (C2) と熱可塑性樹脂 (D) との相容性が低下する。各成分間の相容性の低下は、樹脂組成物自身の機械強度、あるいはバリア性の低下につながる。

また、ポリアミド樹脂 (C4) とカルボン酸変性ポリオレフィン (C2) との配合重量比 $W(C4) / W(C4 + C2)$ が、0.5 以下であることが、熱安定性の観点から好ましく、より好適には 0.45 以下であり、最適には 0.4 以下である。配合重量比 $W(C4) / W(C4 + C2)$ がかかる範囲にあることで、樹脂組成物の溶融安定性が改善され、長時間におよぶ溶融成形においても良好な外観の成形物を得ることができ、生産性が向上する。この理由は明らかではないが、EVOH とポリアミド樹脂との反応が溶融安定性に悪影響を与えているものと考えられる。

本発明に用いられる燃料容器用成形部品は、熱可塑性樹脂 (D) が連続相、EVOH (A) が分散相となる樹脂組成物を用いることが好ましい。このような樹脂組成物を成形することにより機械強度、耐衝撃性を保持しながら、ガソリンバリア性が改善された燃料容器用成形部品が得られる。このような分散形態を得るためには、 $W(D) / W(A + D)$ の値を大きくするか、あるいは (A) / (D) の溶融粘度比を大きくすればよい。 $W(D) /$

W (A + D) の値は 0.5 以上、0.99 以下の範囲、好ましくは 0.55 以上、0.98 以下、更に好ましくは、0.6 以上 0.97 以下である。

W (D) / W (A + D) の値が 0.5 未満の場合には、熱可塑性樹脂 (D) が連続相を形成しにくくなり、耐衝撃性が不足する虞がある。W (D) / W (A + D) の値が 0.99 を超える場合は、ガソリンバリア性が不足する虞がある。

(単層成形部品の製造)

本発明に用いられる成形部品は、通常の溶融混練装置により各成分を溶融混練することにより容易に得ることができる。ブレンドする方法は、特に限定されるものではないが、バリア性樹脂 (A) および熱可塑性樹脂 (B)、または、バリア性樹脂 (A)、相容化剤 (C)、および熱可塑性樹脂 (D) を適宜組合せて、単軸または二軸スクリュウ押出機などでペレット化し乾燥する方法等が挙げられる。また、バリア性樹脂 (A) のペレットと熱可塑性樹脂 (B) のペレットを成形機に投入し、成形機内で混練することも可能である。溶融配合操作においては、ブレンドが不均一になったり、ゲル、ブツが発生、混入したりする可能性があるので、ブレンドペレット化はなるべく混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出しすることが望ましい。

本発明に用いる成形部品を得る方法としては、例えば、一般のポリオレフィンの分野における適切な成形方法を用いることができるが、特に限定されない。しかし、コネクター、キャップ、バルブなどに例示される燃料容器用成形部品は、一般に形状が複雑であるため、燃料容器用成形部品の一部もしくは全部が射出成形法で成形されてなることが特に好ましい。

(多層成形部品)

本発明に用いられる多層成形部品は、バリア性樹脂（A）層と熱可塑性樹脂（B）層とを含んでいる。バリア性樹脂（A）層と熱可塑性樹脂（B）層との多層構成とすることで、熱可塑性樹脂（B）層が有する熱融着性や、耐衝撃性などの機械強度、およびバリア性樹脂（A）層が有するガソリンバリア性や耐有機溶剤性を併せ持つ多層成形部品を得ることが可能である。

また、上述のように、成形部品がバリア性樹脂（A）と熱可塑性樹脂（B）とを積層してなる場合は、バリア性樹脂（A）層に相容化剤（C）を含ませるか、熱可塑性樹脂（B）層として相容化剤（C）および（C）以外の1以下以下の溶解性パラメータ（Fedorsの式から算出）を有する熱可塑性樹脂（D）からなる樹脂組成物を用いることにより、各層間の接着性を向上させることができる。

（バリア性樹脂（A）層）

バリア性樹脂（A）層としては、ポリビニルアルコール系樹脂（A1）層、ポリアミド樹脂（A2）層、脂肪族ポリケトン（A3）層が用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂（A1）層が好ましく、その中でもEVOH、特に、エチレン含有量5～60モル%、ケン化度85%以上のEVOHの層が好ましい。

バリア性樹脂（A）層として、熱可塑性樹脂（B）層との層間剥離を改善するために、バリア性樹脂（A）と相容化剤（C）と熱可塑性樹脂（D）とからなるバリア性樹脂組成物を用いてもよい。

バリア性樹脂組成物に用いられる相容化剤（C）としては、エチレン含量70～99モル%かつケン化度40%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂（D）は必須成分ではないが、熱可塑性樹脂（D）を含有させることにより、バリア性樹脂（A）層の機械強度、熱可塑性樹脂（B）層との層間接着性をさらに改善することが可能であり、適切な樹脂を選択することにより、コストメリットをも享受することも可能な点で好適である。

- 5 上記バリア性樹脂組成物は、バリア性樹脂（A）10～80重量%、相容化剤（C）1～90重量%、熱可塑性樹脂（D）0～89重量%からなることが、ガソリンバリア性、層間接着性の改善の点から好ましい。

10 バリア性樹脂（A）（特に好ましくは、EVOH）の含有量は10～80重量%であるが、含有量の下限は、好適には20重量%以上であり、さらに好適には30重量%以上である。さらに、バリア性樹脂（A）の含有量の上限は、好適には70重量%以下であり、さらに好適には60重量%以下である。バリア性樹脂（A）の含有量が10重量%未満の場合は、十分なガソリンバリア性が得られない。また、含有量が80重量%を超える場合は、熱可塑性樹脂（B）層との層間接着性の改善効果が不十分になる虞がある。

- 15 相容化剤（C）の含有量は1～90重量%であり、下限は、好適には3重量%以上、さらに好適には5重量%以上である。また、相容化剤（C）の含有量の上限は好適には80重量%以下、さらに好適には70重量%以下である。相容化剤（C）の含有量が1重量%未満の場合は熱可塑性樹脂（B）層との層間接着性の改善効果が不十分になり、90重量%を超える場合は充分
20 なガソリンバリア性が得られない。

25 熱可塑性樹脂（D）の含有量の下限は、好適には1重量%以上であり、より好適には5重量%以上である。また、熱可塑性樹脂（D）の含有量の上限は好適には80重量%以下であり、より好適には70重量%以下である。熱可塑性樹脂（D）の含有量が89重量%を超える場合は、ガソリンバリア性が不十分になる。

(熱可塑性樹脂 (B) 層)

本発明に用いられる多層成形部品に用いられる溶解度パラメーターが 1.1 以下の熱可塑性樹脂 (B) としては、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。燃料容器本体の最外層は通常
5 ポリオレフィン系樹脂であるため、熱可塑性樹脂 (B) の溶解性パラメーターが 1.1 を超える場合は、本発明の燃料容器用成形部品の容器本体との熱融着性が不十分となる。

ポリオレフィン系樹脂としては、高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1 などの α -オレフィンの単独重合体、エチレン、
10 プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1 などから選ばれた α -オレフィン同士との共重合体などが例示される。また、 α -オレフィンに以下の成分：ジオレフィン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニル化合物、マレイン酸などの不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸エステルなど；を共重合したものも含まれる。さらに、
15 ボロン酸変性ポリオレフィンも好適なものとして挙げられる。また、スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂 (ABS)、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂 (AS)、スチレン-イソブチレンとのブロック共重合体、スチレン-ブタジエンとの共重合体あるいはスチレン-イソプレンとのブロック共重合体等が挙げられ
20 る。これらの中でも、ポリオレフィン系樹脂が成形部品の熱融着性や機械強度、経済性等の観点から、特に好適である。これらの熱可塑性樹脂 (B) として、上記に例示した樹脂をそれぞれ単独で用いることもできるし、2 種以上を混合して用いることもできる。

これらの中でも密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレン、エチレン含有量 70~99 モル%かつケン化度 40% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレ

25

フィンからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好適である。

熱可塑性樹脂（B）として密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合、EVOH（A）層との層間接着性が高くないため、本発明の燃料容器用多層成形部品は高度な機械強度は得られにくい。しかしながら、熱可塑性樹脂製の燃料容器本体の最外層は高密度ポリエチレンであることが多いため、かかる構成を採用することにより、特に熱融着性の改善効果が大きくなる。ポリエチレンは密度が 0.93 g/cm^3 以上であることが好適であり、密度が 0.93 g/cm^3 未満では、燃料容器用多層成形部品の機械強度が不十分となる虞がある。

熱可塑性樹脂（B）層として、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンを用いた場合、密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合と比較して、燃料容器用多層成形部品と燃料容器本体との熱融着性がある程度低下するが、バリア性樹脂（A）層との高い層間接着性が得られるため、機械強度に優れた多層成形部品が得られる観点から好適である。

熱可塑性樹脂（B）層として、得られる燃料容器用成形部品の機械強度の改善、燃料容器本体との熱融着性の改良などの観点から、相容化剤（C）と熱可塑性樹脂（D）とからなる樹脂組成物層が好適に用いられる。このような樹脂組成物を用いることにより、熱可塑性樹脂（B）層が相容化剤（C）単独からなる場合、あるいは熱可塑性樹脂（D）単独からなる場合と比較して、その中間的な性能を得ることが出来る。即ち、燃料容器本体との熱融着性という観点では、一般に熱可塑性樹脂（B）層が前記相容化剤（C）単独からなる場合より下回るが、相容化剤（C）単独の場合よりも優れた成形品を得ることが出来る。一方、バリア性樹脂（A）層との層間接着性という観点では、一般に熱可塑性樹脂（B）層が相容化剤（C）単独からなる場合よ

り下回るが、熱可塑性樹脂（D）単独の場合よりも優れた成形品を得ることが出来る。このように、燃料容器本体との熱融着性と、バリア性樹脂（A）層との層間接着性の、双方にバランス良く優れた成形品を得られる観点から、かかる相容化剤（C）と熱可塑性樹脂（D）とからなる樹脂組成物を熱可塑性樹脂（B）層として用いることが好適である。

相容化剤（C）としては、エチレン含有量70～99モル%かつケン化度40%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましく、中でも、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンが好ましい。

熱可塑性樹脂（D）としては、燃料容器用多層成形部品の機械強度、燃料容器本体との熱融着性から、密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いることが特に好適である。密度が 0.93 g/cm^3 未満では、耐衝撃性等の機械強度が不十分となる虞がある。熱可塑性樹脂（D）として密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンを用いた場合、かかる構成の燃料容器用成形部品は従来品よりも耐衝撃性では劣るが、従来品に比べガソリンバリア性に大きな改善効果が見られる。

好ましくは、熱可塑性樹脂（B）層が、相容化剤（C）1～99重量%と熱可塑性樹脂（D）99～1重量%とからなる樹脂組成物であり、相容化剤（C）が1重量%未満の場合、EVOH（A）層と熱可塑性樹脂（B）層との層間接着性の改善効果が不足する虞があり、結果として得られる燃料容器用多層成形部品の機械強度が低下することがある。また、前記熱可塑性樹脂（D）が1重量%未満の場合は、燃料容器用多層成形部品の熱融着性の改善効果が不十分なものとなる虞がある。

（無機フィラーの添加）

上記バリア性樹脂（A）層、熱可塑性樹脂（B）層のいずれかに、あるいは両方に、無機フィラーを添加しても良い。バリア性樹脂（A）層に無機フィラーを添加した場合、ガソリンバリア性が向上する観点で好適である。また、熱可塑性樹脂（B）層に無機フィラーを添加した場合、機械強度の向上や、ガソリンによる膨潤の低減に代表される耐有機溶剤性の向上などの改善効果を得ることができる。

本発明で用いられる無機フィラーの好ましい例としては、マイカ、セリサイト、ガラスフレークおよびタルクなどが挙げられ、特に限定されるものではない。これらの無機フィラーは単独で用いることもできるし、また複数の混合物としても用いることが出来る。

本発明における無機フィラーの含有量は1～50重量%であることが好適であり、含有量の下限はより好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、最適には15重量%以上である。また、含有量の上限はより好ましくは45重量%以下であり、更に好ましくは40重量%以下である。1重量%未満の場合、機械強度やガソリンバリア性の向上などの改善効果が不満足なものとなる虞がある。一方、50重量%を超える場合は成形時に流動異常が生じ易くなり、ヒケ、ウェルドライン等の原因となり、外観良好な成形品を得ることが出来ない虞がある。

20 (多層成形部品の層構成)

本発明に用いられる多層成形部品の層構成は特に限定されないが、バリア性樹脂（A）層をA、熱可塑性樹脂（B）層をBとした場合、（外）A／B（内）、（外）B／A／B（内）、（外）B／A／B／A／B（内）などが好適なものとして例示される。特に、本発明の燃料容器用多層成形部品が二色成形機で成形される場合は、成形のし易さの観点からA／B構成が好適であり、特に、当該成形部品の耐ストレスクラック性の観点から（外）A／B

(内) 構成が好適である。一方、共射出成形で成形される場合は、成形のし易さ、金型の設計のし易さ、コストメリットなどの観点から、(外) B/A/B (内) の構成を有することが好適である。なお、ここで(内) は内層側、すなわち直接燃料と接触する側の層を指す。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、熱可塑性樹脂 (B) 層は複層構成であっても良く、接着性樹脂層とポリオレフィン系樹脂層を含む複層構成や、熱可塑性樹脂 (B) とバリア性樹脂 (A) をブレンドしてなる樹脂組成物層 (回収層など) とポリオレフィン系樹脂層を含む複層構成であっても良い。

バリア性樹脂 (A) 層の厚みは特に限定されるものではないが、バリア性樹脂 (A) 層が実質的にバリア性樹脂 (A) のみからなる場合、各層の厚み、ガソリンバリア性および機械強度などの観点から、バリア性樹脂 (A) 層の厚みが、全層厚みの 0.5 ~ 50 % であることが好ましい。バリア性樹脂 (A) 層の厚みは、全層厚みに対してより好適には 1 ~ 40 % であり、さらに好適には 3 ~ 30 % である。

バリア性樹脂 (A) 層が樹脂組成物である場合、(A) 成分配合割合の含有量を変えることによって、バリア性樹脂 (A) 層と熱可塑性樹脂 (B) 層の厚み比が同じ構成でも、多層成形部品のガソリンバリア性は異なるものとなる。即ち、バリア性樹脂 (A) 層における (A) 成分の配合割合が大きい場合はバリア性樹脂 (A) 層の厚みが小さくてもガソリンバリア性が維持できるが、バリア性樹脂 (A) 層における (A) 成分の配合割合が小さい場合は、ガソリンバリア性を維持するためにはバリア性樹脂 (A) 層の厚みを大きくする必要がある。このように、バリア性樹脂 (A) 層の組成によりバリア性樹脂 (A) 層の好適な厚みは変動するが、一般的には、樹脂組成物 (A) 層の厚みが、全層厚みの 30 ~ 90 % であることが好ましい。さらに好ましくは、樹脂組成物 (A) 層の厚みは全層厚みの 35 ~ 85 % であり、最適には 40 ~ 80 % である。

(多層成形部品の製造)

本発明に用いられるバリア性樹脂 (A) 層および熱可塑性樹脂 (B) 層に、
相容化剤 (C) と熱可塑性樹脂 (D) が配合される場合、あるいはバリア性
5 樹脂 (A) 層および熱可塑性樹脂 (B) 層が無機フィラーを含む樹脂組成物
である場合、通常の熔融混練装置により各成分を熔融混練することにより、
容易に目的とする樹脂組成物を得ることができる。各成分をブレンドする方
法は特に限定されるものではないが、単軸または二軸スクリュウ押出機など
10 で熔融混練し、ペレット化し乾燥する方法等が挙げられる。熔融配合操作に
おいては、ブレンドが不均一になったり、ゲル、ブツが発生、混入したりす
る可能性があるため、ブレンドペレット化はなるべく混練度の高い押出機を
使用し、ホッパー口を窒素ガスでシールし、低温で押出しすることが望まし
い。

本発明に用いられる多層成形部品を得る方法としては、例えば、一般のポ
15 リオレフィンの分野における適切な成形方法が用いられるが、コネクタ、
キャップ、バルブなどに例示される燃料容器用多層成形部品は一般に形状が
複雑になるため、多層射出成形方法により成形することが特に好適である。
多層射出成形としては二色成形、インサート射出成形、共射出成形などが挙
げられ、目的とする成形品の形状等により適宜選ばれ、特に限定されるもの
20 ではない。

ここで、二色成形とは、例えば2組の射出機構を有する成形機を用い、単
一の金型に熔融したバリア性樹脂 (A) もしくは熱可塑性樹脂 (B) を射出
後、熱可塑性樹脂 (B) もしくはバリア性樹脂 (A) を射出するものである。
二色成形は金型が反転する方式が従来から用いられているが、コアバック
25 方式なども適宜選ぶことが出来、特に限定されるものではない。金型反転方
式の例としては、例えば、バリア性樹脂 (A) 層をA、熱可塑性樹脂 (B)

層をBとした場合、（１）まず熱可塑性樹脂（Ｂ）を射出後、金型を反転させ続いてバリア性樹脂（Ａ）を射出して、Ａ／Ｂの２層構成を得る方法、
（２）熱可塑性樹脂（Ｂ）を射出後、金型を反転させてバリア性樹脂（Ａ）を射出、再度金型を反転させて熱可塑性樹脂（Ｂ）を射出して、Ｂ／Ａ／Ｂ
5 の３層構成を得る方法などが挙げられるが特に限定はされない。

インサート射出成形とは、例えば予め成形しておいた成形品を金型に装着後、射出成形を行うものである。例えば、予めバリア性樹脂（Ａ）からなる成形品もしくは熱可塑性樹脂（Ｂ）からなる成形品を射出成形により得た後、これをインサート射出成形機に装着し、熱可塑性樹脂（Ｂ）および／または
10 バリア性樹脂（Ａ）を射出して得られる、Ａ／Ｂの２層構成品、Ｂ／Ａ／Ｂ層の３層構成品等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

共射出成形とは、例えば２台の射出シリンダーを有する成形機を用い単一の金型に１回の型締め操作を行い、溶融したバリア性樹脂（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）をそれぞれの射出シリンダーより同心円状のノズル内にタイ
15 ミングをずらして交互に射出すること、あるいは同心円状のノズル内に同時に射出することにより得られる。例えば、（１）先に内外層用の熱可塑性樹脂（Ｂ）層を射出し、次いで、中間層となるバリア性樹脂（Ａ）を射出して、Ｂ／Ａ／Ｂ層の３層構成の成形品を得る方法、あるいは（２）先に内外層用の熱可塑性樹脂（Ｂ）層を射出し、次いでバリア性樹脂（Ａ）を射出して、
20 それと同時にあるいはその後に熱可塑性樹脂（Ｂ）層を再度射出し、Ｂ／Ａ／Ｂ／Ａ／Ｂ層の５層構成の成形品を得る方法などが挙げられるが、特に限定されない。

（成形部品および成形部品が装着された燃料容器本体）

25 本発明の燃料容器は、ガソリンのみならず、アルコール含有ガソリン、MTBE含有ガソリンなどの、いわゆる含酸素ガソリンを好適に収納できる容

器であり、燃料容器本体とこの燃料容器本体に装着された成形部品からなる。

燃料容器本体は、好ましくは熱可塑性樹脂製であり、通常、中間層にバリア性樹脂層を有する多層構造の樹脂からなり、最外層にはポリオレフィン層が配置されていることが、燃料容器の機械強度などの点から好ましい。バリア性樹脂層としては、好適にはEVOHが用いられ、エチレン含有量5～60モル%、ケン化度90%以上であるEVOHが好ましい。最外層のポリオレフィンとしては、高密度ポリエチレンであることが好ましい。

成形部品を燃料容器本体に装着する方法は特に限定されず、ねじ込み式、詰め込み式による装着、および熱融着による装着が例示されるが、熱融着による装着が組み付け工数の減少および装着部分からの燃料漏れの抑制という観点から、特に好ましい。

本発明に用いられる成形部品は、燃料容器本体に装着されて用いられる成形部品をいい、具体的には、燃料容器用コネクタ、燃料容器用キャップ、燃料容器用バルブなどが挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、燃料容器用コネクタ、燃料容器用バルブである。

成形部品コネクタとしての成型部品の使用態様としては、燃料容器本体に装着された燃料容器用コネクタとして使用する態様、さらにフレキシブルな燃料輸送用のパイプが装着される態様などが挙げられるが、これらに限定されない。このコネクタを燃料容器本体に装着する方法としては、ねじ込み式、詰め込み式、熱融着による接合などが例示されるが、組み付け工数の減少および接合部分からの燃料漏れの抑制という観点から、熱融着により装着されることが好ましい。そのため、このコネクタは燃料容器本体との熱融着性に優れていることが特に好ましい。また、燃料容器本体とこのコネクタの装着部分からの燃料漏れを抑制するために、コネクタはガソリンバリア性に優れていることが特に好適である。さらに、コネクタは耐ストレスクラック特性、耐有機溶剤性に優れていることが、燃料容器用成形部品

の長期連続使用性、すなわち製品寿命の観点から好適である。

また、燃料容器用コネクタとしての好適な実施態様としては、燃料容器本体に接合された燃料容器用コネクタに、さらにフレキシブルな燃料輸送用のパイプが接合される。このため、車両走行時や、燃料容器からエンジンへの燃料の供給時、あるいは燃料供給口から燃料容器への燃料の受け入れ時など、燃料容器そのものの振動あるいは輸送パイプの振動によるコネクタへの連続的負荷が発生する。これらの観点から、燃料容器用コネクタは、耐衝撃性、耐ストレスクラック性、耐有機溶剤性に優れていることが望ましい。

10 燃料容器用キャップは、給油口の閉蓋具として用いられる。その接合方法は特に限定されないが、ねじ込み式、詰め込み式などが例示され、好ましくはねじ込み式である。現在、多くの燃料容器用キャップは金属製であるが、軽量化、リサイクルなどの観点から熱可塑性樹脂製のキャップが近年注目を集めている。また、給油口は給油管、燃料容器用コネクタを経て燃料容器本体と繋がっているが、従来、金属製の燃料容器用キャップから発生する錆による金属酸化物の燃料容器への混入が問題となっている。かかる観点から

15 も、熱可塑性樹脂からなるキャップの存在意義は大きい。かかる燃料容器用キャップはガソリンバリア性、耐有機溶剤性、耐ストレスクラック特性に優れていることが好ましく、開閉を繰り返すことから、耐摩耗性等の機械強度にも優れていることがさらに好ましい。

20

また、熱硬化性樹脂（E）からなる部品が、単層あるいは多層の成形部品が装着された燃料容器本体に、成形部品を介して装着されてなる燃料容器も、本発明の実施態様として好適である。上記構成の燃料容器は、熱硬化性樹脂（E）からなる部品が機械強度および優れたガソリンバリア性を有し、かつ

25 熱硬化性樹脂（E）からなる部品と燃料容器本体との装着部分に本発明の樹脂組成物からなる成形部品を介在させることにより、高いガソリンバリア性

を付与することが出来る点で好適である。熱硬化性樹脂（E）としては、機械強度、ガソリンバリア性などの観点からポリメチレンオキサイド系樹脂を用いることが特に好適である。かかる構成によって燃料容器に装着される燃料容器用成形部品は特に限定されないが、燃料容器用圧抜きバルブが好適である。

熱硬化性樹脂（E）からなる部品が、単層または多層の成形部品を介して燃料容器に装着される方法は特に限定されない。まず、燃料容器本体に成形部品を装着し、次にこの成形部品に熱硬化性樹脂（E）からなる燃料容器用部品をねじ込み式あるいは詰め込み式などの方法で装着する方法、または、まず、熱硬化性樹脂（E）からなる部品に上記単層または多層の成形部品を装着し、ついで、これを燃料容器本体に装着する方法などが例示されるが、特に限定されない。

単層または多層の成形部品を燃料容器本体に装着する方法は特に限定されない。ねじ込み式、詰め込み式による装着、および熱融着による装着が例示されるが、熱融着による装着が組み付け工数の減少および装着部分からの燃料漏れの抑制という観点から、特に好ましい。

熱硬化性樹脂（E）からなる部品に、成形部品を装着する方法は特に限定されない。ねじ込み式、詰め込み式による方法が好適である。また、熱硬化性樹脂（E）からなる部品と燃料容器との接合面を本発明に用いる樹脂組成物で被覆する方法も好適である。熱硬化性樹脂（E）と本発明で用いられる樹脂組成物は一般的に接着性が小さいことから、熱硬化性樹脂（E）からなる部品の表面を、成形部品の機能を阻害しない範囲内で出来るだけ本発明に用いる樹脂組成物で被覆することが特に好適である。かかる構成を採用することにより、熱硬化性樹脂（E）からなる成形部品本体と、本発明の樹脂組成物との界面の剥離を抑制することが可能である。

また、成形部品本体を、本発明に用いる樹脂組成物で被覆する方法は特に

限定されないが、先に射出成形法などで作成した熱硬化性樹脂（E）からなる部品本体を金型内に設置し、これに射出成形機にて本発明の樹脂組成物を射出して被覆する方法（インサートインジェクション法）、あるいは熱硬化性樹脂（E）および本発明に用いる樹脂組成物を共射出成形する方法などが好適なものとして挙げられるが、インサートインジェクション法が特に好適である。

（実施例）

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

（使用材料）

実施例 1 ～ 25 および比較例 1 ～ 19 の成形部品の製造に用いた樹脂成分を以下の表 1 に示す。

表 1

バリア性樹脂(A)	
a-1	エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOH ガソリンバリア性:0.004g・20 μ m/m ² ・day MFR 1.3g/10分(190℃-荷重2160g)
a-2	エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%のEVOH ガソリンバリア性:0.003g・20 μ m/m ² ・day MFR 1.6g/10分(190℃-荷重2160g)
a-3	エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOH MFR 6g/10分(190℃-荷重2160g)
熱可塑性樹脂(B)	
b-1	高密度ポリエチレン 三井化学(株)製 HZ3300F 密度 0.954g/cm ³
b-2	エチレン-メタクリル酸ランダム共重合体(EMAA) メタクリル酸 3.1モル%共重合 MFR 1.5g/10分(190℃-荷重2160g)
b-3	ボロン酸変性ポリエチレン(合成例1に従って調製)
b-4	密度0.952g/cm ³ のポリエチレン MFR 0.3g/10分(190℃-荷重2160g)
b-5	無水マレイン酸変性ポリエチレン(三菱化学モディックH541)
b-6	ボロン酸変性ポリエチレン(合成例3に従って調製)
相容化剤(C)	
c-1	エチレン含有量89モル%、ケン化度97%のエチレン-酢酸ビニル 共重合体ケン化物、MFR 5g/10分(190℃-荷重2160g)
c-2	エチレン-メタクリル酸ランダム共重合体(EMMA) メタクリル酸含有量3.1モル% MFR1.5g/10分(190℃-荷重2160g)
c-3	ボロン酸変性超低密度ポリエチレン(合成例2に従って調製)
c-4	無水マレイン酸変性ポリエチレン(三菱化学モディックH541)
c-5	ボロン酸変性ポリエチレン(合成例3に従って調製)
c-6	エチレン-メタクリル酸ランダム共重合体(メタクリル酸4.3モル%共重合) 密度0.94g/cm ³ MFR 7g/10分(190℃-荷重2160g)、融点98℃
c-7	エチレン-メタクリル酸ランダム共重合体金属塩(メタクリル酸7.5モル% 共重合)、密度0.94g/cm ³ 、中和金属:亜鉛、中和度:40% MFR 1.1g/10分(190℃-荷重2160g)、融点94℃
熱可塑性樹脂(D)	
d-1	高密度ポリエチレン 三井化学(株)製 HZ3300F 密度 0.954g/cm ³ ガソリンバリア性:4000g・20 μ m/m ² ・day
d-2	密度0.952g/cm ³ のポリエチレン MFR 0.3g/10分(190℃-荷重2160g)
d-3	高密度ポリエチレン MFR2g/10分(190℃-荷重2160g) 融点128℃、昭和電工HD-5050
ポリアミド樹脂	
f-1	6/12-ポリアミド 6-PA/12-PA共重合比率80/20モル% 融点200℃、宇部ナイロン 7024B

(本発明に使用する樹脂の合成)

(合成例 1)

表 1 のボロン酸変性ポリエチレン (b-3) (末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリエチレン) は、以下のように調製した。

- 5 冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコにポリエチレン {MFR 0.3 g/10 分 (210℃-荷重 2160 g) 密度 0.90 g/cm³、末端二重結合量 0.048 meq/g} 1000 g、デカリン 2500 g を仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル 78 g、ボランートリエチルアミン錯体 5.8 g を添加し、200℃で 4 時間反応後、蒸留器具を取り付け、さらにメタノール 100 ml をゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール 31 g を添加し、10 分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量 0.027 meq/g、MFR 0.2 g/10 分のボロン酸変性ポリエチレン (b-3) を得た。
- 10
- 15

(合成例 2)

表 1 のボロン酸変性超低密度ポリエチレン (c-3) (末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン) は、以下のように調製した。

- 20 冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに超低密度ポリエチレン {MFR 7 g/10 分 (210℃-荷重 2160 g) 密度 0.89 g/cm³、末端二重結合量 0.048 meq/g} 1000 g、デカリン 2500 g を仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル 78 g、ボランートリエチルアミン錯体 5.8 g を添加し、200℃で 4 時間反応後、蒸留器具を取り付けさらにメ
- 25

タノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MFR5g/10分(210℃-荷重2160g)のボロン酸変性超低密度ポリエチレン(c-3)を得た。

(合成例3)

表1のボロン酸変性ポリエチレン(b-6)(および(c-5))(末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン)は、以下のよう

に調製した。

冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに高密度ポリエチレン{MFR0.3g/10分(190℃-荷重2160g)密度0.952g/cm³、末端二重結合量0.048meq/g}1000g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ボラントリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付けさらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MFR0.3g/10分(190℃-荷重2160g)のボロン酸変性高密度ポリエチレン(b-6)(および(c-5))を得た。

(使用樹脂の燃料透過量の測定)

バリア性樹脂(A)の燃料透過量の測定は、以下の(1)~(5)の工程

で行った。

(1) 高密度ポリエチレン (HDPE) として Paxo n 製 BA-055 (密度 0.970 g/cm^3 、 190°C —荷重 2160 g における MFR = 0.03 g/10分) を、接着性樹脂 (Tie) として三井化学製 ADMER GT-6 AMFR 0.94 g/10分 (190°C —荷重 2160 g) を
5 用い、高密度ポリエチレン、バリア性樹脂 (A)、接着性樹脂を別々の押出機に仕込み、高密度ポリエチレン/接着性樹脂/バリア性樹脂 (A)/接着性樹脂/高密度ポリエチレン (膜厚み $50 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}/10 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$) の構成を有する全層厚み $120 \mu\text{m}$ の共押出シートを成形装置
10 により得た。押出成形は高密度ポリエチレンが直径 65 mm 、 $L/D=24$ の一軸スクリーを備えた押出機を $170 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、接着性樹脂は直径 40 mm 、 $L/D=22 \text{ mm}$ の一軸スクリーを備えた押出機を $160 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、バリア性樹脂 (A) は直径 40 mm 、 $L/D=22$ の一軸スクリーを備えた押出機を $170 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度とし、フィードブロック型ダイ (幅 600 mm) を 210°C で運転し、共押出シート
15 (a1) を得た。

(2) 該共押出シート (a1) の片面をアルミテープ (エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール：ガソリンバリア性 $= 0 \text{ g} \cdot 20 \mu\text{m/m}^2 \cdot \text{day}$) を用いて被覆した。

20 (3) 該共押出シート (a1) およびアルミテープで被覆した共押出シート (b1) をそれぞれ $210 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ の大きさにカットした。

(4) カットしたそれぞれのシートを中央で折り曲げ、二辺を、富士インパルス製ヒートシーラー T-230 を使用し、ダイヤル 6 にてシール幅 10 mm になるようにヒートシールし、パウチを作製した。

25 (5) それぞれのパウチにモデルガソリンとして Ref. C (トルエン/イソオクタン $= 1/1$) をシールされていない辺より 200 ml 充填し、投入

辺を上述した方法と同様にシール幅10mmとなるようにヒートシールした。

該燃料投入パウチを防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）に放置し、7日おきに3ヶ月間パウチの重量を測定した。かかる試験を、アルミ箔なしの共押出パウチ（a2）およびアルミテープで被覆した共押出パウチ（b2）それぞれ5個のパウチについて行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きから燃料透過量を算出した。

アルミテープなしの共押出パウチ（a2）の燃料透過量はパウチ表面とヒートシール部の双方からの燃料透過量の和を示し、アルミテープで被覆した共押出パウチ（b2）の燃料透過量はヒートシール部分からの燃料透過量を示す。

{（a2）からの透過量}－{（b2）からの透過量}をバリア性樹脂（A）の燃料透過量とし、バリア性樹脂（A）層20μmあたりの透過量に厚み換算をしてバリア性樹脂（A）の燃料透過量（g・20μm/m²・day）を求めた。

A. 単層成形部品の製造例1

（実施例1～4、比較例1～4）

実施例1

エチレン含量44モル%、MFR1.3g/10分（190℃－荷重2160g）のEVOH（a-1）40重量部、MFR1.1g/10分（190℃－荷重2160g）、密度0.954g/cm³のポリエチレン（b-1）60重量部からなるブレンド物を以下の方法で得た。即ち、EVOH（a-1）と密度0.954g/cm³のポリエチレン（b-1）を二軸スクリュータタイプのベント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押出しペレット化を行い樹脂組成物のペレットを得た。

得られたペレットを射出成形機に仕込み、図1の形状を有する、内径63 mm、外径70 mm、高さ40 mmの円筒状単層射出成形品を作製した。この成形品は燃料容器用コネクタ類似の形状（以下、コネクタ様成形品という）を有し、図2に示されるように、コネクタ様成形品1は、容器本体2に取り付けられ、コネクタ様成形品1の口部にパイプ3が取り付けられる。一方、高密度ポリエチレン（HDPE：三井化学製HZ8200B）を内外層とし、更に接着性樹脂（無水マレイン酸変性LDPE、三井化学製アドマーGT5A）を用い、3種5層のダイレクトブロー成形機にて容量35リットル、表面積0.85 m²のEVOH系多層燃料容器を作製した。本燃料容器の層構成は、（外）HDPE／接着性樹脂／EVOH（a-1）／接着性樹脂／HDPE（内）＝2500／100／150／100／2500（μm）であった。また機械強度などの性能を評価するため、上記ペレットを用いて縦10 cm、横10 cm、厚み5 mmの平板および各種試験用射出片を成形した。

本燃料容器にコネクタ装着のための直径55 mmの孔を二箇所あけた後、その部分および上記作製した図1の単層射出成形品の双方を250℃の鉄板で40秒融解させた後に圧着して熱融着させて、多層燃料容器を得た。得られた本単層射出成形品を2個融着させた多層燃料容器を用いて、以下の方法でガソリンバリア性および接着強度を評価した。また上記ペレットを用いて成形した平板および試験用射出片を用いて、以下の方法で耐衝撃性、耐ストレスクラッキング性、耐有機溶剤性を評価した。結果を表2に示す。

（1）ガソリンバリア性

上記の方法で得られた、開口部を有する本単層射出成形品を2個融着させた多層燃料容器に、25リッターのモデルガソリン（トルエン：イソオクタン＝50／50体積％）を充填した。次いで、本単層射出成形品の片側に直径80 mm、厚さ0.5 mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着

させた後、防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）にて4週間後の重量減少量（ $n = 5$ ）を測定し、本単層射出成形品を2個融着させた多層燃料容器からの燃料透過量（ $g / pkg \cdot 4 weeks$ ）を求めた。

（2）接着強度

- 5 燃料容器に溶着したコネクタに太さ2mmの鉤型の針金を取りつけ、コネクタが下側になるように燃料容器を逆さまにして針金を下方に垂らし、針金の先に重さ20kgの錘をゆっくりと取り付けて、接着部の破壊が起きるかどうかを観察し、以下の基準にて判定した。

判定： 基準

- 10 ◎（合格）： 接着部剥離せず
×（不合格）： 接着部剥離

（3）耐衝撃性

- 樹脂組成物を射出成形して得られた平板サンプル（ $n = 5$ ）を20℃－65％RHに2週間放置した後、アイゾット試験機を用いてJIS K7110に準じて衝撃強度を求めた。
- 15

（4）耐ストレスクラック特性

樹脂組成物を射出成形して得られた規定の試験片（ $n = 10$ ）を20℃－65％RHに2週間放置した後、水中にてJIS Z1703に準じてストレスクラッキング特性（時間）を測定した。

- 20 （5）耐有機溶剤性

樹脂組成物を射出成形して得られた円板サンプル（ $n = 5$ ）を20℃－65％RHに2週間放置した後、モデルガソリン（トルエン：イソオクタン＝50／50体積％）中にてJIS K7114に従い膨潤度を測定し、外観を観察した。外観は、以下の基準で判定した。

- 25 判定： 基準

◎（合格）： 変色、膨潤は見られず、外観良好

○ (合格) : 僅かな変色および/または膨潤が見られるが、充分に使用可能

× (不合格) : 亀裂などの発生が観察される。使用不可。

実施例 2～4、比較例 1～4

- 5 表 1 に記載のバリア性樹脂 (A) (a-1)、(a-2) と熱可塑性樹脂 (B) (b-1)、(b-2) および (b-3) とを、表 2 に記載の配合割合で含有する樹脂組成物を作製し、実施例 1 と同様にコネクタ様成形品を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

表 2

	バリア性樹脂 (A)	熱可塑性樹脂 (B)	ガスバリア性 1)	接着強度	耐衝撃性 2)	ストレスクラッキング 3)	耐有機溶剤性 4)	
							外観	膨潤度
実施例 1	a-1 40%	b-1 60%	0.08	◎	3.7	16	○	5.5
実施例 2	a-1 40%	b-2 60%	0.10	◎	5.2	26	◎	4.1
実施例 3	a-1 40%	b-3 60%	0.12	◎	6.0	30	◎	2.4
実施例 4	a-2 40%	b-3 60%	0.10	◎	5.6	25	○	3.0
比較例 1	a-1 100%	—	<0.05	×	4.2	17	◎	2.0
比較例 2	—	b-1 100%	3.62	◎	6.0	>30	○	8.5
比較例 3	a-1 4%	b-1 96%	3.55	◎	5.1	>30	○	8.3
比較例 4	a-1 80%	b-1 20%	0.05	×	4.3	16	○	2.4

1) 単位: g/pkg・4weeks

2) 単位: Kgf・cm/cm²

3) 単位: 時間

4) 単位: 重量%

実施例 1 ～ 4 で得られた本発明の燃料容器用成形部品は、ガソリンバリア性および耐衝撃性に優れ、熱融着性、耐ストレスクラック性、耐有機溶剤性も充分であった。中でも、熱可塑性樹脂（B）として、カルボン酸変性ポリオレフィンあるいはボロン酸変性ポリオレフィンを用いた場合は、優れた耐
5 衝撃性と耐ストレスクラック性を備え、かつ、ガソリンバリア性と耐有機溶剤性が顕著に改善されている点から、特に好適であった。

バリア性樹脂（A）が 5 重量%未満の比較例 3 およびバリア性樹脂（A）を含まない熱可塑性樹脂（B）のみの比較例 2 は、ガソリンバリア性が極端に悪かった。また、バリア性樹脂（A）のみからなる比較例 1 および熱可塑
10 性樹脂（B）が 30 重量%に満たない比較例 4 では、熱融着性が不合格であった。

B. 単層成形部品の製造例 2

（実施例 5 ～ 8、比較例 5 ～ 9）

15 この実施例 5 ～ 8 は、熱可塑性樹脂（B）として相容化剤（C）と熱可塑性樹脂（D）とを用いる、単層の成形部品の製造を示す実施例である。

バリア性樹脂（A）の燃料透過量の測定は、前記と同様に行った。

熱可塑性樹脂（D）のガソリンバリア性の測定は、以下の方法で行った。

（1）東洋精機製ラボプラストミル（直径 20 mm、 $L/D=22$ ）を使用
20 し、300 mm 幅のコートハンガーダイを用い、熱可塑性樹脂（C）の融点 + 20℃にて押し出し、100 μ m シートを作製し、該シートを 210 mm $\times$ 300 mm の大きさにカットした。

（2）カットしたシートを中央で折り曲げ、二辺を、富士インパルス製ヒートシーラー T-230 を使用し、ダイヤル 6 にてシール幅 10 mm になるよ
25 うにヒートシールし、パウチを作製した。

（3）該パウチにモデルガソリンとして Ref. C（トルエン/イソオクタ

ン＝1／1）をシールされていない辺より200ml充填し、投入辺を上述した方法と同様にシール幅10mmとなるようにヒートシールした。

- （4）該燃料投入パウチを防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）に放置し、6時間置きに3日間パウチの重量を測定した。かかる試験を5個のパウチについて行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きから該パウチの燃料透過量を求め、厚み換算により熱可塑性樹脂（C）の燃料透過量（ $\text{g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）を算出した。

10 実施例 5

- エチレン含量44モル%、ケン化度99.5%、MFR1.3g／10分（190℃－2160g）のEVOH（a-1）30重量部、エチレン含量89モル%、ケン化度97%、MFR5g／10分（190℃－荷重2160g）のエチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物（c-1）15重量部およびMFR1.1g／10分（190℃－荷重2160g）の密度0.954g／cm³のポリエチレン（d-1）55重量部からなる樹脂組成物を以下の方法で得た。即ち、EVOH（a-1）とエチレン含量89モル%、ケン化度97モル%のエチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物（c-1）および密度0.954g／cm³のポリエチレン（d-1）を二軸スクリュウタイプのベント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押出しペレット化を行い樹脂組成物のペレットを得た。

- 得られた樹脂ペレットを実施例1と同様にして、平板、各種試験用射出片、および図1に示す形状のコネクター様の円筒状単層射出成形品を装着した燃料容器（図2）を作製し、ガソリンバリア性、接着強度、耐衝撃性、耐ストレスクラック性、耐有機溶剤性を測定した。結果を表3に示す。

実施例 6 ～ 8、比較例 5 ～ 8

表 1 に記載のバリア性樹脂 (A) (a-1)、(a-2)、相容化剤 (C) (c-1)、
(c-2)、(c-3) と熱可塑性樹脂 (D) (d-1) を、表 3 に記載の配合割合
で含有する樹脂組成物を作製し、実施例 4 と同様にコネクター様成形品を作
5 製し、実施例 4 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

表 3

	ハリア性樹脂(A)	相容化剤(C)	熱可塑性樹脂(D)	ガソリンハリア性 1)	接着強度	耐衝撃性 2)	ストレスクラッキング 3)	耐有機溶剤性	
								外観	膨潤度 4)
実施例5	a-1 30%	c-1 15%	d-1 55%	0.22	◎	4.4	18	○	5.1
実施例6	a-1 30%	c-2 15%	d-1 55%	0.26	◎	5.1	28	◎	3.9
実施例7	a-1 30%	c-3 15%	d-1 55%	0.30	◎	5.9	>30	◎	2.4
実施例8	a-2 30%	c-3 15%	d-1 55%	0.26	◎	5.3	30	○	2.9
比較例5	a-1 100%	—	—	<0.05	×	4.2	17	◎	2.0
比較例6	—	—	d-1 100%	3.62	◎	6.0	>30	○	8.5
比較例7	a-1 75%	c-3 10%	d-1 15%	0.07	×	4.6	15	○	2.7
比較例8	a-1 3%	c-3 15%	d-1 82%	3.44	◎	5.5	>30	○	8.1

1) 単位: g/pkg・4weeks

2) 単位: Kg/cm²

3) 単位: 時間

4) 単位: 重量%

実施例 5 ～ 8 で得られた燃料容器用成形部品は、ガソリンバリア性及び耐衝撃性に優れ、熱融着性、耐ストレスクラック特性、耐有機溶剤性も充分であった。中でも、相容化剤 (C) としてカルボン酸変性ポリオレフィン (C 2) あるいはボロン酸変性ポリオレフィン (C 3) を用いた場合は、優れた耐衝撃性と耐ストレスクラック性を備え、かつ、ガソリンバリア性と耐有機溶剤性が顕著に改善されている点から、特に好適であった。バリア性樹脂 (A) が 5 重量%未満の比較例 8 およびバリア性樹脂 (A) を含まない熱可塑性樹脂 (D) のみの比較例 6 は、ガソリンバリア性が極端に悪かった。また、バリア性樹脂 (A) のみからなる比較例 5 およびバリア性樹脂 (A) が 70 重量%を越える比較例 7 では、熱融着性が不合格であった。

C. 単層成形部品の製造例 3

この実施例は、相容化剤 (C) としてポリアミド樹脂およびカルボン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物を用いた、単層成形部品の製造例である。

実施例 9

EVOH (a-2) 30 重量部、ポリアミド樹脂 (f-1) 5 重量部、エチレンーメタクリル酸ランダム共重合体 (EMAA; c-6) 10 重量部および高密度ポリエチレン (HDPE; d-3) 55 重量部からなるブレンド物を以下の方法で得た。すなわち、まずポリアミド樹脂 (f-1) と EMAA (c-6) を二軸スクリュタイプの本特式押出機に入れ、窒素の存在下 220℃で押出しペレット化を行い、得られたブレンドペレットと残りの EVOH (a-2) および HDPE (d-3) を再度同様の方法でブレンドし、樹脂組成物のペレットを得た。

得られたペレットを実施例 1 と同様にして、コネクター様の円筒状単層射出成形品 (図 1) を装着した燃料容器 (図 2) を作製し、ガソリンバリア性

を測定した。また、耐衝撃性については、上記ブレンドペレットを射出成形機にて射出成形し、試料片を作製し、この試料片（ $n=5$ ）を $20^{\circ}\text{C}-65\%\text{RH}$ に1週間放置した後、アイゾット試験機を用いてASTM-D256に準じて衝撃強度を求めた。評価結果を表4に示す。

5

実施例10～11、比較例9～10

表1に記載のガスバリアー性樹脂（A）（a-2）、（a-3）、ポリアミド樹脂（f-1）、相容化剤（C）（c-6）、（c-7）、熱可塑性樹脂（D）（d-3）を、表4に記載の配合比率で用いた以外は、実施例9と同様にしてコネクタ様の円筒状単層射出成形品（図1）を装着した燃料容器（図2）を作製し、実施例9と同様に評価した。なお、樹脂組成物が3成分からなる場合には1回の混練操作でブレンドを行い、1成分からなる場合には、混練操作を行わなかった。結果を表4に示す。

10

表4

15

	樹脂組成物				性能評価		連続層
	A 重量部	相容化剤(C)		D 重量部	ガソリンバリア性 1)	衝撃強度 2)	
		重量部	重量部				
実施例9	a-2 30	f-1 5	c-6 10	d-3 55	0.032	4.5	d-3
実施例10	a-2 35	f-1 10	c-7 15	d-3 40	0.028	5	d-3
実施例11	a-3 25	f-1 10	c-7 10	d-3 55	0.035	5	d-3
比較例9	—	—	—	d-3 100	0.15	6	d-3
比較例10	a-2 30	f-1 10	—	d-3 60	0.036	3	d-3

20

1) 単位 : $\text{g}/\text{pkg}\cdot\text{week}$

2) 単位 : $\text{Kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$

相容化剤（C）としてポリアミドとカルボン酸変性ポリオレフィンとからなる樹脂組成物を用いた単層成形部品を装着された燃料容器は、外観に優れ、ガソリンバリア性、耐衝撃性に優れた性能を有していた。

25

D. 多層成形部品の製造 1

(実施例 1 2 ~ 1 8、比較例 1 1 ~ 1 2)

この実施例 1 2 ~ 1 8 は、熱可塑性樹脂 (B) 層として、相容化剤 (C) と
5 熱可塑性樹脂 (D) との樹脂組成物を用いる場合を含む、多層の成形部品の
製造を示す実施例である。

実施例 1 2

MFR 0.3 g / 10 分 (190℃ - 荷重 2160 g)、密度 0.95
2 g / cm³ のポリエチレン (d-2) 70 重量部および無水マレイン酸変性ポ
10 リエチレン (c-4) (三菱化学製「モディック H541」) 30 重量部から
なるブレンド物を以下の方法で得た。即ち、密度 0.952 g / cm³ のポ
リエチレン (d-2) および無水マレイン酸変性ポリエチレン (c-4) を二軸ス
クリュータタイプのベント式押出機に入れ、窒素の存在下 220℃ で押出しペ
レット化を行い樹脂組成物のペレットを得た。

15 得られたペレットとエチレン含有量 32 モル%、ケン化度 99.5%、
MFR 1.6 g / 10 分 (190℃ - 荷重 2160 g) の EVOH (a-2)
を共射出成形機にそれぞれ仕込み、図 1 に示す形状の、円筒状 2 種 3 層の多
層射出成形品 (コネクタ様成形品) を作製した。外径 70 mm、高さ 40
mm は、単層成形品と同じであったが、内径は 62 mm である点で単層成形
20 品と異なっていた。層構成は (外) 熱可塑性樹脂 (B) 層 / EVOH (A)
層 / 熱可塑性樹脂 (B) 層 (内) であり、各部位において厚み比を (外) 5
5 / 15 / 30 % (内) となるようにした。このコネクタ様成形品は、図
2 に示されるように、容器本体 2 に取り付けられ、コネクタ様成形品 1 の
口部にパイプ 3 が取り付けられる。一方、実施例 1 と同じ樹脂を用いて、同
25 じ層構成の EVOH 系多層燃料容器を作製した。

得られた多層燃料容器に、コネクタ装着のため、直径 65 mm の孔を 2

ヶ所あけた後、その部分および上記作製した2種3層のコネクター様成形品の双方を250℃の鉄板で40秒融解させた後に圧着して熱融着させて、2個のコネクター付き多層燃料容器を得た。本多層射出成形品を融着させた多層燃料容器を用いて、以下の方法でガソリンバリア性および接着強度を評価した。結果を表5に示す。

(1) ガソリンバリア性

得られた2ヶ所の開口部をもつ多層燃料容器に、25リッターのモデルガソリン（トルエン：イソオクタン＝50／50体積％）を充填した。次いで、本コネクター様成形品の片側に直径80mm、厚さ0.5mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた後、防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）にて60日後の重量減少量（ $n=5$ ）を測定した（ W ）。対照として2ヶ所の開口部に多層燃料容器に使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート（HDPE／接着性樹脂／EVOH（a-1）／接着性樹脂／HDPE＝2100／100／600／100／1100 μ m）をコネクターと同様に熱融着させた燃料容器（厚み1100 μ mのHDPE層側を燃料容器本体に熱融着）を用意し、同様にモデルガソリンの重量減少量を測定した（ w ）。本コネクター部からのガソリン減少量は以下の式（1）から算出した。

$$\text{コネクターからのガソリン減少量} = W - w \quad (1)$$

(2) 接着強度

ガソリンバリア測定に用いたコネクター様多層成形品付ガソリンタンクのコネクター周辺部を、コネクターを中心に直径20cmで切り出した。このテストピースのコネクター部分と切り出された燃料容器シート部とをそれぞれ固定し、オートグラフ（島津製AG-500A）を用いて融着部が剥離する強度を求めた。

(3) 多層品の層間せん断強度

得られたコネクタ様成形部品とほぼ同じ層構成を有する多層平板を作成して層間せん断強度を測定した。すなわち、 $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}$ （タテ $\times$ ヨコ $\times$ 厚み）の熱可塑性樹脂（B）／EVOH（A）／熱可塑性樹脂（B）の2種3層の多層平板（厚み構成は熱可塑性樹脂（B）／EVOH（A）／熱可塑性樹脂（B）＝ $2.75 / 0.75 / 1.5 \text{ mm}$ ）を射出成形により成形した。該多層平板を用い、JISK7057に準じてテストピースを作成後、層間せん断強度を測定した。なお、ここで言う層間せん断強度とは、熱可塑性樹脂（B）層とEVOH（A）層の層間に破壊（剥離）が生じたときの強度である。

実施例13～17、比較例11～12

表1に記載のバリアー性樹脂（A）（a-2）と、熱可塑性樹脂（B）（b-4）、（b-5）、（b-6）、相容化剤（C）（c-1）、（c-4）、（c-5）、熱可塑性樹脂（D）（d-2）とを用いて、表5に記載の構成で実施例12と同様にコネクタ様成形品を作製し、実施例12と同様に評価した。結果を表5に示す。

実施例18

表1に記載の熱可塑性樹脂（B）（（d-2）／（c-4）＝ $70 / 30$ ）と、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、MFR $1.6 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ （ 190°C —荷重2160g）のEVOH（a-2）を二色成形機にそれぞれ仕込み、内径62mm、外径70mm、高さ40mmの円筒状2種2層の多層射出成形品（図1）を作製した。層構成は（外）EVOH（A）層／熱可塑性樹脂（B）層（内）であり、厚み比を（A）層／（B）層＝ $15 / 85\%$ となるようにした。この多層成形品は実施例12と同様に、実施例1と同様にして作製した燃料容器に取り付けられ、実施例12と同じ方法で接着

強度、および多層品の層間せん断強度を評価した。ただし、せん断強度の測定には、得られた多層射出成形部品とほぼ同じ構成、すなわち、樹脂組成物 (A) / 熱可塑性樹脂 (B) = 0.75 / 4.25 mm の厚みと層構成を有する、射出成形した多層平板を用いた。結果を表 5 に示す。なお、ガソリンバリア性は、以下のように評価した。

(ガソリンバリア性)

得られた 2 ヶ所の開口部をもつ多層燃料容器に、25 リッターのモデルガソリン (トルエン : イソオクタン = 50 / 50 体積%) を充填した。次いで、本コネクタ様成形品の片側に直径 80 mm、厚さ 0.5 mm のアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた後、防爆型恒温恒湿槽 (40℃ - 65% RH) にて 60 日後の重量減少量 ($n = 5$) を測定した (W)。対照として 2 ヶ所の開口部に多層タンクに使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート (EVOH (A-1) / 接着性樹脂 / HDPE = 600 / 1000 / 3300 μ m) をコネクタ同様に熱融着させた燃料容器 (HDPE 層側を燃料容器本体に熱融着) を用意し、同様にモデルガソリンの重量減少量を測定した (w)。本コネクタ部からのガソリン減少量は以下の式 (1) から算出した。

$$\text{コネクタからのガソリン減少量} = W - w \quad (1)$$

表 5

	EVOH (A)層	熱可塑性樹脂 (B)層	重量(%)	ガソリンバリア性 * 1)	接着強度 (kgf)	層間せん断強度 (kgf/mm ²)
実施例12	(a-2)	(d-2)/(c-4)	70/30	<0.01	30	1.3
実施例13	(a-2)	(d-2)/(c-5)	70/30	<0.01	30	1.1
実施例14	(a-2)	(d-2)/(c-1)	70/30	<0.01	20	0.35
実施例15	(a-2)	(b-5)	100	<0.01	25	3.1
実施例16	(a-2)	(b-6)	100	<0.01	20	3
実施例17	(a-2)	(b-4)	100	<0.01	50	0.04
実施例18	(a-2)	(d-2)/(c-4)	70/30	<0.01	35	1.2
比較例11	—	(d-2)単層	—	8.5	50	—
比較例12	(a-2)単層	—	—	—	0	—

* 1) 単位: g/2pieces・60days

E. 多層成形部品の製造 2

(実施例 19～26、比較例 13～17)

この実施例 19～26 は、バリア性樹脂 (A) 層として、EVOH と相容
5 化剤 (C) と熱可塑性樹脂 (D) とからなる樹脂組成物層を用いる、多層の
成形部品の製造を示す実施例である。

実施例 19

エチレン含量 32 モル%、ケン化度 99.5%、 $1.6 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ (190℃-荷重 2160 g) の EVOH (a-2) 40 重量部、エチレン含量 89
10 モル%、ケン化度 97%、 $\text{MFR } 5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ (190℃-荷重 2160 g) のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (c-1) 20 重量部および
 $\text{MFR } 0.3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ (190℃-荷重 2160 g) の密度 $0.952 \text{ g} / \text{cm}^3$ のポリエチレン (d-2) 40 重量部からなる樹脂組成物を以下の方法
で得た。即ち、EVOH (a-2) とエチレン含量 89 モル%、ケン化度 97
15 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (c-1) および密度 $0.952 \text{ g} / \text{cm}^3$ のポリエチレン (d-2) を二軸スクリュータイプのベント式押
出機に入れ、窒素の存在下 220℃で押し出しペレット化を行い樹脂組成物の
ペレットを得た。

得られた樹脂組成物のペレットと密度 $0.952 \text{ g} / \text{cm}^3$ のポリエチレ
20 ン (b-4) を共射出成形機にそれぞれ仕込み、実施例 12 と同じ形状の、内
径 62 mm、外径 70 mm、高さ 40 mm の円筒状 2 種 3 層の多層射出成形
品を作製した。層構成は熱可塑性樹脂 (B) 層/樹脂組成物 (A) 層/熱可
塑性樹脂 (B) 層であり、厚み比を (外) 15/70/15% (内) となる
ようにした。この多層成形部品 (コネクタ) を、実施例 1 と同様にして得
25 られた多層燃料容器に装着して、コネクタ付きの多層燃料容器とし、実施
例 12 と同じ方法で接着強度、および多層品の層間せん断強度を評価した。

ただし、せん断強度の測定には、得られた多層射出成形部品とほぼ同じ層構成、すなわち、熱可塑性樹脂（B）／樹脂組成物（A）／熱可塑性樹脂（B）＝0.75／3.5／0.75 mmの厚みと層構成を有する、射出成形した多層平板を用いた。また、ガソリンバリア性は以下のように評価した。

5 (ガソリンバリア性)

得られた2ヶ所の開口部をもつ多層燃料容器に、25リッターのモデルガソリン（トルエン：イソオクタン＝50／50体積％）を充填した。次いで、本コネクタ様成形品の片側に直径80 mm、厚さ0.5 mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた後、防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）にて60日後の重量減少量（n＝5）を測定した（W）。対照として2ヶ所の開口部に多層燃料容器に使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート（HDPE／接着性樹脂／EVOH（a-2）／接着性樹脂／HDPE＝400／200／2800／200／400 μm）をコネクタ同様に熱融着させた燃料容器を用意し、同様にモデルガソリンの重量減少量を測定した（w）。本コネクタ部からのガソリン減少量は以下の式（1）から算出した。

$$\text{コネクタからのガソリン減少量} = W - w \quad (1)$$

実施例20～24、比較例13～17

20 表1に記載のバリア性樹脂（A）（a-2）、熱可塑性樹脂（B）（b-4）、相容化剤（C）（c-1）、（c-4）、（c-5）および熱可塑性樹脂（D）（d-2）を用いて、表6に記載の構成で実施例16と同様にコネクタ様成形品を作製し、実施例19と同様に評価した。結果を表6に示す。

25 実施例25

表6に記載の樹脂組成物（A）（（a-2）／（c-1）／（d-2）＝40／20

／40)と、密度 0.952 g/cm^3 のポリエチレン (b-4) を二色成形機にそれぞれ仕込み、実施例12と同じ形状の、内径62mm、外径70mm、高さ40mmの円筒状2種2層状の多層射出成形品(図1)を作製した。層構成は(外)樹脂組成物(A)層／熱可塑性樹脂(B)層(内)であり、厚み比を(A)層／(B)層=70／30%となるようにした。この多層成形品を実施例19と同様に燃料容器、パイプに取り付けた。評価に使用した燃料容器は実施例19と同様のものを使用し、実施例12と同じ方法で接着強度、および多層品の層間せん断強度を評価した。ただし、せん断強度の測定には、得られた多層射出成形部品とほぼ同じ層構成、すなわち、樹脂組成物(A)／熱可塑性樹脂(B)=2.8／1.2mmの厚みと層構成を有する、射出成形した多層平板を用いた。結果を表6に示す。なお、ガソリンバリア性は、以下のように評価した。

(ガソリンバリア性)

得られた2ヶ所の開口部をもつ多層燃料容器に、25リッターのモデルガソリン(トルエン：イソオクタン=50／50体積%)を充填した。次いで、本コネクタ様成形品の片側に直径80mm、厚さ0.5mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた後、防爆型恒温恒湿槽(40℃-65%RH)にて60日後の重量減少量($n=5$)を測定した(W)。対照として2ヶ所の開口部に多層燃料容器に使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート(EVOH(a-2)／接着性樹脂／HDPE=2800／100／1100 μm)をコネクタ同様に熱融着させた燃料容器(HDPE層側を燃料容器本体に熱融着)を用意し、同様にモデルガソリンの重量減少量を測定した(w)。本コネクタ部からのガソリン減少量は以下の式(1)から算出した。

$$\text{コネクタからのガソリン減少量} = W - w \quad (1)$$

実施例 2 6

表 6 に記載の樹脂組成物 (A) ($(a-2) / (f-1) / (c-7) / (d-2) = 40 / 4 / 6 / 50$) を、まず、樹脂 (f-1) と樹脂 (c-7) とをブレンドし、ペレット化してから、樹脂 (a-2) と (d-2) とをブレンドして得た。この樹脂組成物 (A) と、熱可塑性樹脂 (B) (密度 0.952 g/cm^3 のポリエチレン (b-4)) を共射出成形機にそれぞれ仕込み、実施例 1 2 と同じ形状の、内径 62 mm 、外径 70 mm 、高さ 40 mm の円筒状 2 種 3 層の多層射出成形品を作製した。層構成は熱可塑性樹脂 (B) 層 / 樹脂組成物 (A) 層 / 熱可塑性樹脂 (B) 層であり、厚み比を (外) $15 / 70 / 15\%$ (内) となるようにした。この多層成形部品 (コネクタ) を、実施例 1 と同様にして得られた多層燃料容器に装着して、コネクタ付きの多層燃料容器とし、実施例 1 9 と同じ方法で接着強度、多層品の層間せん断強度、およびガソリンバリア性を評価した。ただし、せん断強度の測定には、得られた多層射出成形部品とほぼ同じ層構成、すなわち、熱可塑性樹脂 (B) / 樹脂組成物 (A) / 熱可塑性樹脂 (B) $= 0.75 / 3.5 / 0.75 \text{ mm}$ の厚み構成を有する射出成形した多層平板を用いた。結果を表 6 に示す。

表 6

	バリア性樹脂(A)層 (樹脂組成物)	重量(%)	熱可塑性樹脂 (B)層	ガソリンバリア性 *1)	接着強度 (kgf)	層間せん断強度 (kgf/mm ²)
実施例19	(a-2)/(c-1)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0.02	50	2.1
実施例20	(a-2)/(c-4)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0.09	50	3.1
実施例21	(a-2)/(c-5)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0.1	50	2.9
実施例22	(a-2)/(c-1)	50/50	(b-4)	0.01	50	1.9
実施例23	(a-2)/(c-4)	50/50	(b-4)	0.06	50	3.0
実施例24	(a-2)/(c-5)	50/50	(b-4)	0.08	50	2.9
実施例25	(a-2)/(c-1)/(d-2)	40/20/40	(b-4)	0.02	50	2
実施例26	(a-2)/(f-1)/(c-7)/(d-2)	40/4/6/50	(b-4)	0.05	50	3.0
比較例13	(a-2)	100	(b-4)	<0.01	50	0.04
比較例14	(a-2)/(c-1)/(d-2)	90/5/5	(b-4)	<0.01	50	0.04
比較例15	(a-2)/(c-1)/(d-2)	5/10/85	(b-4)	7.1	50	3.4
比較例16	—	—	(b-4)単層	7.4	50	—
比較例17	(a-2)単層	—	—	—	0	—

*1) 単位: g/2pieces・60days

実施例 19～26 で得られた本発明の燃料容器に装着する多層成形品はガソリンバリア性、熱融着性に優れ、十分な機械強度を有するものであった。中でも、相容化剤（C）としてエチレン含量 89 モル%、ケン化度 97 モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（c-1）を用いた実施例 19、
5 実施例 22 および実施例 25 では、顕著にガソリンバリア性が改善された。

これに対して、樹脂組成物（A）層に含まれる EVOH の含有量が 80 重量%を超える比較例 13 および比較例 14 では樹脂組成物（A）層と熱可塑性樹脂（B）層の層間せん断強度が不満足なものとなり、機械強度に劣るものとなった。また、樹脂組成物（A）層に含まれる EVOH の含有量が 10
10 重量%に満たない比較例 15 では、ガソリンバリア性が不満足なものとなった。また、成形品がポリエチレン単層からなる比較例 16 ではガソリンバリア性が不十分であり、成形品が EVOH のみからなる比較例 17 では、燃料容器本体との十分な熱融着性が得られなかった。

15 産業上の利用可能性

11 を超える溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有するバリア性樹脂（A）と 11 以下の溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有する熱可塑性樹脂（B）とを配合または積層してなる成形部品は、ガソリンバリア性に優れ、かつガスバリア性、耐衝撃性、熱融着性、機
20 械強度、耐ストレスクラック特性、耐有機溶剤性においても優れた性能を発揮する。このような成形部品が装着された燃料容器は、当該成形部品部分からの燃料の漏れが大幅に改善される。

請求の範囲

1. 11を超える溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有するバリア性樹脂（A）と11以下の溶解性パラメーター（F e d o r s の式から算出）を有する熱可塑性樹脂（B）とを配合または積層してなる成形部品が、燃料容器本体に装着された燃料容器。

2. 前記成形部品が前記バリア性樹脂（A）5～70重量%と前記熱可塑性樹脂（B）30～95重量%とを配合してなる樹脂組成物を成形してなる部品である、請求項1に記載の燃料容器。

3. 前記バリア性樹脂（A）のガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （40℃-65%RHで測定した値）以下である、請求項2に記載の燃料容器。

4. 前記バリア性樹脂（A）がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項2または3に記載の燃料容器。

5. 前記バリア性樹脂（A）がエチレン含量5～60モル%、ケン化度85%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体である、請求項4に記載の燃料容器。

6. 前記熱可塑性樹脂（B）がポリオレフィン系樹脂である、請求項2から5のいずれかの項に記載の燃料容器。

7. 前記熱可塑性樹脂 (B) がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される、請求項 6 に記載の燃料容器。

5

8. 前記熱可塑性樹脂 (B) が相容化剤 (C) および (C) 以外の 11 以下の溶解性パラメーター (Fedors の式から算出) を有する熱可塑性樹脂 (D) からなり、かつ、成分 (A)、(C) および (D) の配合割合が (A) 5～70 重量%、(C) 1～85 重量%および (D) 10～94 重量%である、請求項 2 から 5 のいずれかの項に記載の燃料容器。

10

9. 前記相容化剤 (C) がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される、請求項 8 に記載の燃料容器。

15

10. 前記相容化剤 (C) がポリアミド 2～98 重量%、およびカルボン酸変性ポリオレフィン 2～98 重量%からなる樹脂組成物である、請求項 8 に記載の燃料容器。

20

11. 前記熱可塑性樹脂 (D) が密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンである、請求項 8 から 10 のいずれかの項に記載の燃料容器。

12. 前記成形部品の全部または一部が射出成形法で形成された成形部品である、請求項 2 から 11 のいずれかの項に記載の燃料容器。

25

1 3. 前記成形部品がポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群から選択される少なくとも一種であるバリア性樹脂 (A) 層と、熱可塑性樹脂 (B) 層とを含む多層成形部品である、請求項 1 に記載の燃料容器。

5

1 4. 前記バリア性樹脂 (A) がエチレン含量 5 ~ 6 0 モル%、ケン化度 8 5 % 以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (A 1) からなる、請求項 1 3 に記載の燃料容器。

10

1 5. 前記バリア性樹脂 (A) 層がエチレン-ビニルアルコール共重合体 1 0 ~ 8 0 重量%、相容化剤 (C) 1 ~ 9 0 重量%、および、(A)、(C) 以外の 1 1 以下の溶解性パラメーター (F e d o r s の式から算出) を有する熱可塑性樹脂 (D) 0 ~ 8 9 重量%からなる樹脂組成物である、請求項 1 4 に記載の燃料容器。

15

1 6. 前記相容化剤 (C) がエチレン含有量 7 0 ~ 9 9 モル%、ケン化度 4 0 % 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される、請求項 1 5 に記載の燃料容器。

20

1 7. 前記相容化剤 (C) がポリアミド 2 ~ 9 8 重量%とカルボン酸変性ポリオレフィン 2 ~ 9 8 重量%とからなる樹脂組成物である、請求項 1 5 に記載の燃料容器。

25

1 8. 前記熱可塑性樹脂 (B) 層がポリオレフィン系樹脂である、請求項 1 3 から 1 7 のいずれかの項に記載の燃料容器。

19. 前記熱可塑性樹脂 (B) 層が密度 0.93 g/cm^3 以上のポリエチレンからなる、請求項 18 に記載の燃料容器。

5 20. 前記熱可塑性樹脂 (B) 層がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される、請求項 18 に記載の燃料容器。

10 21. 前記熱可塑性樹脂 (B) 層がエチレン含有量 70～99 モル%、ケン化度 40% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、カルボン酸変性ポリオレフィンおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる群から選択される少なくとも 1 種の相容化剤 (C) 1～99 重量%および (C) 以外の 11 以下の溶解性パラメーター (F e d o r s の式から算出) を有する熱可塑性
15 樹脂 (D) 1～99 重量%からなる樹脂組成物である、請求項 18 に記載の燃料容器。

22. 前記バリア性樹脂 (A) 層または熱可塑性樹脂 (B) 層の少なくとも一層が無機フィラーを 1～50 重量%含有している、請求項 13 から 21 の
20 いずれかの項に記載の燃料容器。

23. 前記成形部品が多層射出成形機、二色成形機、または共射出成形機により成形されている、請求項 13 から 22 のいずれかの項に記載の燃料容器。

25 24. 前記成形部品が熱可塑性樹脂 (B) 層を介して燃料容器本体に装着されてなる、請求項 13 から 23 のいずれかの項に記載の燃料容器。

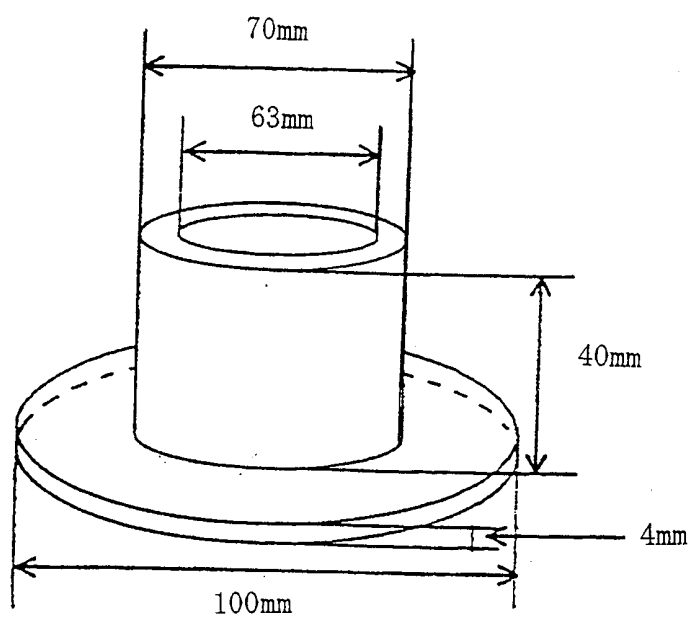
25. 前記成形部品が燃料容器用コネクター、燃料容器用キャップまたは燃料容器用バルブである、請求項1から24のいずれかの項に記載の燃料容器。

5 26. 前記成形部品が熱融着によって燃料容器本体に装着されてなる、請求項1から25のいずれかの項に記載の燃料容器。

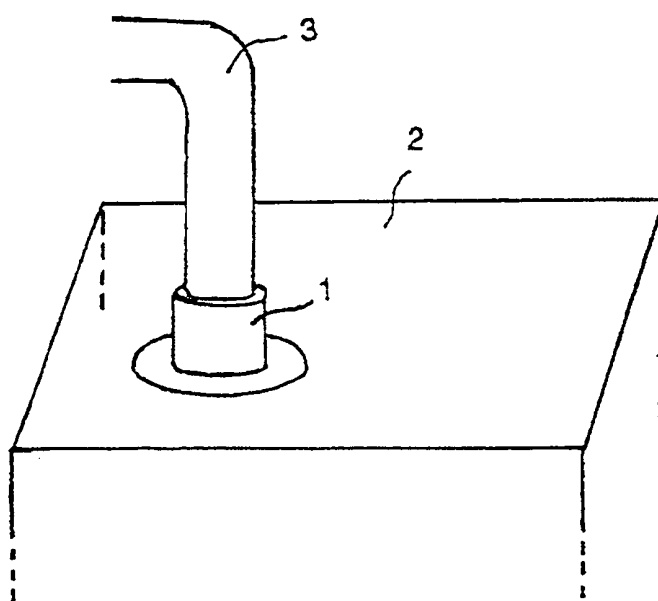
10 27. 請求項1から24のいずれかの項に記載の成形部品が装着された燃料容器に、熱硬化性樹脂（E）からなる部品が該成形部品を介して装着されている燃料容器。

28. 前記熱硬化性樹脂（E）がポリメチレンオキサイドである、請求項27に記載の燃料容器。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B65D 43/00, B60K 15/05

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.Cl⁷ B65D 43/00-43/26, B65D 25/00-25/56
B60K 15/00-15/10, F16L 47/00-47/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 926199, A (TOYODA GOSEI CO., LTD), 30 June, 1999 (30.06.99), Full text & JP, 11-180171, A	1-12, 25-28
A	JP, 6-328634, A (KURARAY CO., LTD.), 29 November, 1994 (29.11.94), Full text (Family: none)	1, 13-28
A	JP, 7-52333, A (KURARAY CO., LTD.), 28 February, 1995 (28.02.95), Full text (Family: none)	1, 13-28
A	JP, 2-209206, A (Mazda Motor Corporation), 20 August, 1990 (20.08.90), Full text (Family: none)	1, 13-28
A	JP, 10-156978, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text (Family: none)	1, 13-28
A	US, 5003002, A (RAMPART PACKAGING INC., DEL.), 26 March, 1991 (26.03.91), Full text (Family: none)	1-12, 25-28
A	JP, 8-40090, A (SHOWA DENKO K.K.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text (Family: none)	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
26 May, 2000 (26.05.00)

Date of mailing of the international search report
06.06.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B65D 43/00, B60K 15/05

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. Cl⁷ B65D 43/00-43/26, B65D 25/00-25/56
B60K 15/00-15/10, F16L 47/00-47/34

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	1922-2000年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000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)

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
A	EP, 926199, A (TOYODA GOSEI CO., LTD) 30. 6月. 1999 (30. 06. 99), 全文&JP, 11-180171, A	1-12, 25-28
A	JP, 6-328634, A (株式会社クラレ) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94), 全文 (ファミリーなし)	1, 13-28
A	JP, 7-52333, A (株式会社クラレ) 28. 2月. 1995 (28. 02. 95), 全文 (ファミリーなし)	1, 13-28

☒ 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

26. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)
門前 浩一

3N 8723

電話番号 03-3581-1101 内線 3320

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
A	JP, 2-209206, A (マツダ株式会社) 20. 8月. 1990 (20. 08. 90), 全文 (ファミリーなし)	1, 13-28
A	JP, 10-156978, A (三井化学株式会社) 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 全文 (ファミリーなし)	1, 13-28
A	US, 5003002, A (RAMPART PACKAGING INC., DEL.) 26. 3月. 1991 (26. 03. 91), 全文 (ファミリーなし)	1-12, 25-28
A	JP, 8-40090, A (昭和電工株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 全文 (ファミリーなし)	1-28