(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-106821
(P2004-106821A)
(43)公開日　平成16年4月8日(2004.4.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
B60K 15/03	B60K 15/02	A	3D038
B65D 25/34	B65D 25/34	B	3E062
C08G 59/20	C08G 59/20		4F100
// B32B 27/38	B32B 27/38		4J036

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2003-176298(P2003-176298)
(22)出願日　平成15年6月20日(2003.6.20)
(31)優先権主張番号　特願2002-185147(P2002-185147)
(32)優先日　平成14年6月25日(2002.6.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(74)代理人　100117891
弁理士　永井　隆
(72)発明者　小山　剛司
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(72)発明者　沓名　貴昭
神奈川県平塚市東八幡５丁目６番２号　三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

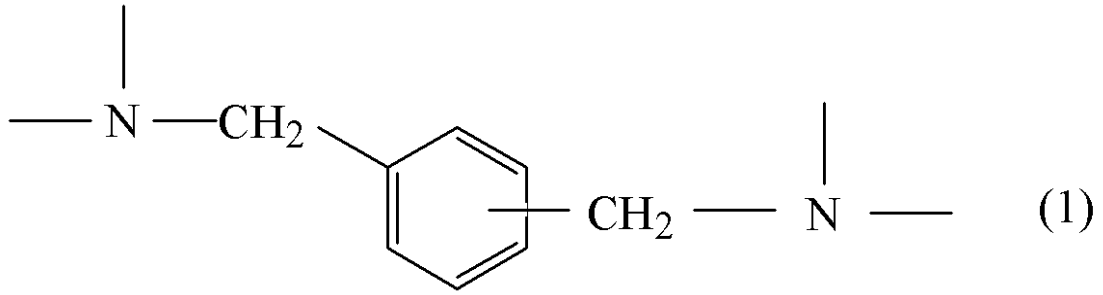
Ｆターム(参考)　3D038 CA05 CA22 CB01 CC20
3E062 AA07 AB03 AC02 JA01 JA08 JB23 JC02 JD01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガソリンバリア性に優れた燃料容器

(57)【要約】
【課題】燃料容器用成形部品と燃料容器本体との接続部分からの燃料の漏れが大幅に改善された、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を提供する。
【解決手段】本体が熱可塑性樹脂により構成される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であって、該成形部品本体の内側および外側の少なくとも一方の表面、或いは該成形部品と燃料容器本体との接続部位の少なくとも１ケ所に皮膜層が形成されており、該皮膜層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物の硬化により形成され、かつ該皮膜層の２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が特定値以下であることを特徴とする燃料容器。
【選択図】　無

【特許請求の範囲】
【請求項１】
本体が熱可塑性樹脂により構成される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であって、該成形部品本体の内側および外側の少なくとも一方の表面、或いは該成形部品と燃料容器本体との接続部位の少なくとも１ケ所に皮膜層が形成されており、該皮膜層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物の硬化により形成され、かつ該皮膜層の２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が２　（ｇ・ｍｍ）／（ｍ^2・ｄａｙ）以下であることを特徴とする燃料容器。
【請求項２】
前記ガソリン透過係数が０．２　（ｇ・ｍｍ）／（ｍ^2・ｄａｙ）以下である請求項１に記載の燃料容器。
【請求項３】
前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂および／またはエチレン－ビニルアルコール共重合体である請求項１または２に記載の燃料容器。
【請求項４】
前記ポリオレフィン樹脂が、高密度ポリエチレン樹脂である請求項３に記載の燃料容器。
【請求項５】
前記エポキシ樹脂組成物の硬化により形成される皮膜層中に含有される（１）式に示される骨格構造が３０重量％以上である請求項１～４のいずれかに記載の燃料容器。
【化１】



【請求項６】
前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＦから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも１つを含むものである請求項１～５のいずれかに記載の燃料容器。
【請求項７】
前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂および／またはビスフェノールＦから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項１～５のいずれかに記載の燃料容器。
【請求項８】
前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンのから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項１～５のいずれかに記載の燃料容器。
【請求項９】
前記エポキシ樹脂硬化剤が、下記の（Ａ）と（Ｂ）の反応生成物、または（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の反応生成物である請求項１～８のいずれかに記載の燃料容器。
（Ａ）メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン
（Ｂ）ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物

（Ｃ）炭素数１～８の一価カルボン酸および／またはその誘導体
【請求項１０】
前記（Ｂ）多官能性化合物がアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体から選ばれる１種以上である請求項９に記載の燃料容器。
【請求項１１】
本体が熱可塑性樹脂により構成される燃料容器用成形部品であって、該成形部品本体の内側および外側の少なくとも一方の表面に皮膜層が形成されており、該皮膜層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物の硬化により形成され、かつ該皮膜層の２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が２　（ｇ・ｍｍ）／（ｍ^2・ｄａｙ）以下であることを特徴とする燃料容器用成形部品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、自動車燃料に対する透過防止性能（ガソリンバリア性）、耐熱性、耐衝撃性および経済性に優れた燃料容器に関する。
【０００２】
【従来の技術】
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。燃料容器を自動車等に搭載する場合には、容器の耐熱性、耐水性および耐衝撃性などの各種性能が要求されることから、可塑性樹脂製燃料タンクとしては、ポリエチレン製単層型のものが普及しているが、比較的高いガソリン透過性を有するため、燃料容器本体からガソリン成分が透過、揮発するという問題があった。そこで、ガソリンバリア性に優れる容器としてポリエチレンとエチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）の多層タンクが提案され（例えば、特許文献１参照。）、より良好なガソリンバリア性を有する燃料容器を得ることができるようになった。
【０００３】
しかしながら、その一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、これらの成形部品部から燃料が透過・揮発する。ゆえに、燃料容器本体のガソリンバリア性を優れたものとしても、接続する成形部品から燃料が透過、揮発する問題が発生しており、しかもその量は無視できないものであった。
【０００４】
これを解決する手段として、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が、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。さらに高密度ポリエチレンとバリア性樹脂からなる多層構成の成形部品が提案されているが（例えば、特許文献２参照。）、熱融着やはめ込み等で生じる全ての接続部位について実質的にバリア性樹脂で被覆されている構成とはならず、その部位よりガソリンが透過、揮発する問題は解決されるものではなかった。
【０００５】
【特許文献１】
特開平９－２９９０４号公報
【特許文献２】
特開２００２－５２６５８号公報
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、上記問題を解決し、燃料チューブ、給油口のガス抜きライン、圧抜き用

バルブなどと燃料容器本体との接続部分からの燃料の漏れが大幅に改善された、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を提供することである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討した結果、燃料容器用成形部品の表面、あるいは燃料容器用成形部品と燃料容器本体との接続部位に、皮膜層として特定のエポキシ樹脂と特定エポキシ樹脂硬化剤を主成分として形成される高ガソリンバリア性硬化皮膜層を形成させることにより、燃料容器用成形部品と燃料容器本体との接続部分からの燃料の漏れが大幅に改善されたガソリンバリア性、耐熱性、耐衝撃性および経済性に優れた燃料容器が得られることを見出した。

【０００８】

すなわち本発明は、本体が熱可塑性樹脂により構成される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であって、該成形部品本体の内側および外側の少なくとも一方の表面、或いは該成形部品と燃料容器本体との接続部位の少なくとも１ケ所に皮膜層が形成されており、該皮膜層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物の硬化により形成され、かつ該皮膜層の２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が２　（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ）以下であることを特徴とする燃料容器を提供するものである。

また、本発明は、本体が熱可塑性樹脂により構成される燃料容器用成形部品であって、該成形部品本体の内側および外側の少なくとも一方の表面に皮膜層が形成されており、該皮膜層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物の硬化により形成され、かつ該皮膜層の２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が２　（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ）以下であることを特徴とする燃料容器用成形部品を提供する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明において、燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機及び工業用、農業用機器に搭載された燃料容器、もしくは、これら燃料容器に燃料を補給するための携帯用容器、さらには、これら稼動のために用いる燃料を保管するための容器を意味する。また燃料としてはガソリンおよびメタノール、エタノールまたはＭＴＢＥ等をブレンドしたガソリンすなわち含酸素ガソリンが代表例としてあげられるが、その他の重油、軽油、灯油なども例示される。

本発明の燃料容器は、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。

【００１０】

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ー、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ー、燃料容器用バルブである。

【００１１】

本発明に用いられる成形部品本体は熱可塑性樹脂製であることが好ましく、具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン６、ナイロン６，６などのポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ＥＶＯＨ系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリオレフィン系樹脂の中でも低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直線状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン樹脂がより好ましく、ポリエチレン樹脂の中でも高密度ポリエチレン樹脂が特に好ましい。成形部品本体は、これらの樹脂からなる単層および多層のいずれの構成でもよい。

【００１２】

また、成形部品本体を形成する熱可塑性樹脂に関しては、耐熱性や耐衝撃性などの諸性能

を向上させるために、必要に応じて数種の樹脂を配合して使用しても良い。さらに、成形時に発生するスクラップ樹脂を再利用して使用しても良い。
具体的には成形時に発生するロス部分や、一般消費者に使用された後の回収品の粉砕物等が挙げられる。かかるスクラップ樹脂を用いることにより廃棄物量が抑制されるため、環境保全の観点から好ましく、コスト低減の効果も得られる。

【００１３】

さらに成形部品本体を形成する熱可塑性樹脂には、必要に応じて各種添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールなどの酸化防止剤、フタル酸エステル類、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステルなどの可塑剤、エチレン－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックスなどの帯電防止剤、エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレートなどの滑剤、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラなどの着色剤、その他フィラー、熱安定剤等を挙げることができる。

【００１４】

熱可塑性樹脂より成形される成形部品本体を得る方法としては、特に限定されるものではないが、一般のポリオレフィンの分野において実施されている成形方法、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形等があげられ、特に、押出成形、射出成形が好適である。また、成形後に成形部品本体と皮膜層との接着性を向上させるために、必要に応じて成形部品本体の内外表面にコロナ放電処理やオゾン処理などの各種表面処理を実施したり、成形部品本体の皮膜層を形成させる面にアンカーコート剤を塗布したり、あるいは成形部品本体の皮膜層を形成させる面に接着性樹脂からなる層を積層しても良い。アンカーコート剤としては、有機チタン系材料、ポリウレタン系材料、ポリエチレンイミン系材料、ポリブタジエン系材料などの従来公知の材料が使用できるが、これらに制限されるものではない。アンカーコート層の厚みは０．０１～５．０μｍ程度であり、特に０．０５～２．０μｍ程度が好ましい。アンカーコート材を塗布する方法としては、ロール塗布、しごき塗り、刷毛塗り、流し塗り、浸漬、スプレー塗布等任意の方法の中から被塗材料の種類や形態などに応じて適宜選択できる。またこれらの処理後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。アンカーコート剤の塗布後、必要に応じて加熱装置により皮膜層の硬化反応を完結させても良い。加熱装置による成形部品の加熱方法はドライヤー、高周波誘導加熱、遠赤外線加熱、ガス加熱など従来公知の方法の中から適宜選択して用いることができる。また、接着性樹脂としては、好ましくは接着性ポリオレフィン樹脂が使用でき、具体的には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、直線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂をマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸またはその酸無水物で変性したもの、あるいはその変性物をポリオレフィン樹脂で希釈したものを使用することができる。接着性樹脂層の厚みは０．１～２．０ｍｍ程度であり、特に０．５～１．０ｍｍ程度が好ましい。

【００１５】

本発明の燃料容器を構成する燃料容器本体は、好ましくは熱可塑性樹脂製であり、熱可塑性樹脂製である場合には、ガソリンバリア性の高い樹脂層が含まれていることが好ましい。具体的には、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る容器や、容器表面にバリア性皮膜層が形成された熱可塑性樹脂製容器などが挙げられる。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る容器の場合、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く、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。また、容器表面にバリア性皮膜層が形成された熱可塑性樹脂製容器の場

合は、熱可塑性樹脂としては、成形後に形状を保持し得るものであればいずれのものでも使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン６、ナイロン６，６などのポリアミド系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ＥＶＯＨ系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリオレフィン系樹脂の中でも低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直線状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン樹脂がより好ましく、ポリエチレン樹脂の中でも高密度ポリエチレン樹脂が特に好ましい。本発明で使用する皮膜層で容器表面の少なくとも一部を被覆した容器が特に好ましい。

【００１６】

また、燃料容器本体を構成する熱可塑性樹脂には、成形部品本体を構成する熱可塑性樹脂と同様に、各種樹脂や添加剤を配合しても良い。また、皮膜層との接着性を向上させるために、成形部品本体と同様に、各種表面処理を実施したり、アンカーコート剤を塗布したり、接着性樹脂を併用することもできる。

【００１７】

また燃料容器本体の全体厚みは、好ましくは３００～１００００μｍ、より好ましくは５００～８５００μｍ、特に好ましくは１０００～７０００μｍである。なお、これらの厚みは燃料容器の胴部における平均厚みをいう。全体厚みが大きすぎると重量が大きくなりすぎ、自動車等の燃費に悪影響を及ぼし、燃料容器のコストも上昇する。一方全体厚みが小さすぎると剛性が保てず、容易に破壊されてしまう問題がある。
したがって、容量や用途に対応した厚みを設定することが重要である。

【００１８】

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、填め込み式による装着、および熱融着による装着法などが挙げられるが、熱融着による装着が好ましい。熱融着には一般的な手法が用いられ、ヒーターなどにより燃料容器本体および／または燃料容器用成形部品の融着面を加熱した後、融着を行う方法、燃料容器本体と燃料容器用成形部品を高周波融着する方法、および燃料容器本体と当該成形部品を超音波融着する方法などが挙げられるが、これらに限定されない。

【００１９】

成形部品コネクター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ー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あるいはチューブ、ホース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。このコネクターを燃料容器本体に装着する方法としては、ねじ込み式、填め込み式、熱融着による接合などが例示されるが、熱融着により装着されることが好ましい。また、コネクター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。

【００２０】

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、填め込み式などが挙げられる。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。熱可塑性樹脂製の燃料容器用キャップについて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。

【００２１】

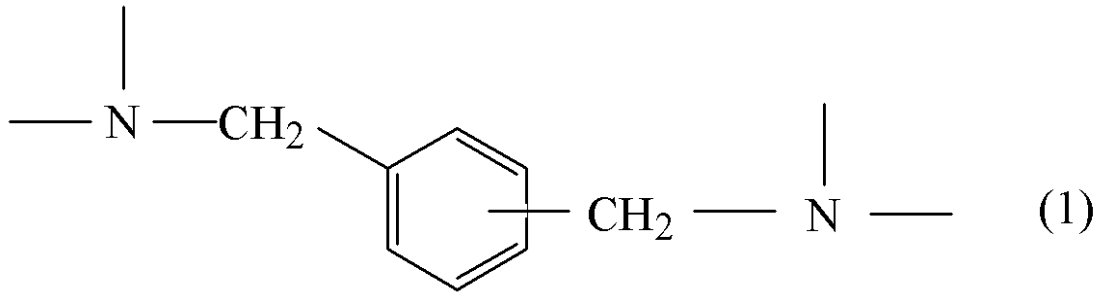
本発明における皮膜層について以下に説明する。本発明における皮膜層はエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物により形成され、その２３℃、相対湿度６０％におけるガソリン透過係数が２　（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ）以下、好ましくは０．２　（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ）以下、特に好ましくは０．０２　（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ）以下であることを特徴としている。ここでガソリン透過係数とは１ｍｍ厚のサンプル１平方メートルを２４時間かけて透過するガソリンの量を示す値

である。測定に用いられるガソリンとは、イソオクタン／トルエン／エタノール＝４５／４５／１０の体積分率で混合される模擬ガソリンである。

【００２２】

また、前記エポキシ樹脂組成物の硬化により形成される皮膜層中に含有される（１）式に示される骨格構造が３０重量％以上であることが好ましい。該骨格構造を３０重量％以上にすることにより、良好なガソリンバリア性が発現する。

【化２】



【００２３】

以下に、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について詳細に説明する。

【００２４】

本発明におけるエポキシ樹脂は飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガソリンバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。

【００２５】

具体的にはメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および／またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＡから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＦから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂などが使用できるが、中でもメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＦから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【００２６】

更に、ビスフェノールＦから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂やメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することがより好ましく、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することが特に好ましい。

【００２７】

さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

【００２８】

前記エポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類とエピハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエピクロルヒドリンを付加させることで得られる。

【００２９】

ここで、前記グリシジルアミン部位は、キシリレンジアミン中のジアミンの４つの水素原

子と置換できる、モノ－、ジ－、トリ－および／またはテトラ－グリシジルアミン部位を含む。モノ－、ジ－、トリ－および／またはテトラ－グリシジルアミン部位の各比率はメタキシリレンジアミンとエピクロルヒドリンとの反応比率を変えることで変更することができる。例えば、メタキシリレンジアミンに約４倍モルのエピクロルヒドリンを付加反応させることにより、主としてテトラグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂が得られる。

【００３０】

前記エポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対し過剰のエピハロヒドリンを水酸化ナトリウム等のアルカリ存在下、２０～１４０℃、好ましくはアルコール類、フェノール類の場合は５０～１２０℃、アミン類の場合は２０～７０℃の温度条件で反応させ、生成するアルカリハロゲン化物を分離することにより合成される。

【００３１】

生成したエポキシ樹脂の数平均分子量は各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対するエピハロヒドリンのモル比により異なるが、約８０～４０００であり、約２００～１０００であることが好ましく、約２００～５００であることがより好ましいい。

【００３２】

本発明におけるエポキシ樹脂硬化剤は、ポリアミン類、フェノール類、酸無水物またはカルボン酸類などの一般に使用され得るエポキシ樹脂硬化剤を使用することができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよい。

【００３３】

具体的には、ポリアミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミンなどの脂環式アミン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミン、およびこれらを原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との反応生成物、炭素数２～４のアルキレンオキシドとの反応生成物、エピクロルヒドリンとの反応生成物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数１～８の一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物などが使用できる。

【００３４】

フェノール類としてはカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの多置換基モノマー、およびレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

【００３５】

酸無水物またはカルボン酸類としてはドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物などの脂肪族酸無水物、（メチル）テトラヒドロ無水フタル酸、（メチル）ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物、およびこれらに対応するカルボン酸などが使用できる。

【００３６】

高いガソリンバリア性および燃料容器用成形部品等との良好な接着性の発現を考慮した場合には、エポキシ樹脂硬化剤として、下記の（Ａ）と（Ｂ）の反応生成物、または（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の反応生成物を用いることが好ましい。

（Ａ）メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン（ポリアミン）

（Ｂ）ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物

（Ｃ）炭素数１～８の一価カルボン酸および／またはその誘導体

【００３７】

ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物（Ｂ）としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

【００３８】

また、（Ｃ）の炭素数１～８の一価のカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などが挙げられ、また、それらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物なども使用することができる。これらは上記多官能性化合物と併用してポリアミン（メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン）と反応させてもよい。

【００３９】

前記　（Ａ）と（Ｂ）、または（Ａ）と（Ｂ）および（Ｃ）の反応モル比は、（Ａ）に含有されるアミノ基の数に対する（Ｂ）に含有される反応性官能基の数の比、または（Ａ）に含有されるアミノ基の数に対する（Ｂ）および（Ｃ）に含有される反応性官能基の合計数の比として、０．３～０．９７の範囲が好ましい。０．３より少ない比率では、エポキシ樹脂硬化剤中に十分な量のアミド基が生成せず、高いレベルのガソリンバリア性および各種材料に対する接着性が発現しない。一方、０．９７より高い比率ではエポキシ樹脂と反応するアミノ基の量が少なくなり優れた耐衝撃性や耐熱性などが発現しない。

【００４０】

また、各種材料に対するより高い接着性の発現を考慮した場合には、エポキシ樹脂硬化剤中に、該硬化剤の全重量を基準として、少なくとも６重量％のアミド基が含有されることが好ましい。反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高いガソリンバリア性が発現し、皮膜層のガソリン漏洩防止機能が著しく向上する。また燃料容器用成形部品等への良好な接着強度も得られる。

さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂硬化剤を適切な割合で混合して使用することもできる。

【００４１】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物の主成分であるエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が０．５～５．０、好ましくは０．８～２．０の範囲である。

【００４２】

また、本発明において、エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリウレタン系樹脂組成物、ポリアクリル系樹脂組成物、ポリウレア系樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物を混合してもよい。

【００４３】

皮膜層を燃料容器用成形部品等の表面に形成する場合には、表面の湿潤を助けるために前記エポキシ樹脂組成物の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビックケミー社から入手しうるＢＹＫ３３１、ＢＹＫ３３３、ＢＹＫ３４８、ＢＹＫ３８１などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として０．０１重量％～２．０重量％の範囲が好ましい。

【００４４】

また、本発明で形成される皮膜層のガソリンバリア性、耐衝撃性、耐熱性などの諸性能を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加しても良い。高いガソリンバリア性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。

これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として０．０１重量％～１０．０重量％の範囲が好ましい。

【００４５】

さらに、本発明で形成される皮膜層の燃料容器用成形部品等に対する接着性を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として０．０１重量％～５．０重量％の範囲が好ましい。

【００４６】

さらに、本発明で形成される皮膜層を形成するエポキシ樹脂組成物中には必要に応じ、低温硬化性を増大させるための例えばＮ－エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第一錫などの硬化促進触媒、ベンジルアルコールなどの有機溶剤、リン酸亜鉛、リン酸鉄、モリブデン酸カルシウム、酸化バナジウム、水分散シリカ、ヒュームドシリカなどの防錆添加剤、フタロシアニン系有機顔料、縮合多環系有機顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、カーボンブラックなどの無機顔料等の各成分を必要割合量添加しても良い。

【００４７】

本発明において、皮膜層の層厚は１～２００μｍ程度、好ましくは５～１００μｍが実用的である。１μｍ未満であると十分なガソリンバリア性が発現せず、２００μｍを越えるとその膜厚の制御が困難になる。

【００４８】

皮膜層を燃料容器用成形部品の表面、あるいは該成形部品と燃料容器本体との接続部位に形成させる場合には、使用する成形部品の形状や材質、および燃料容器本体と接続方法に応じて、成形部品部位や接続部位から燃料の揮発や飛散が懸念される箇所に皮膜層を形成させれば実質的にガソリンの揮発や飛散は抑制されるが、全ての燃料容器用成形部品の表面、および該成形部品と燃料容器本体との接続部位に皮膜層を形成させることがより好ましい。

また、例えば燃料容器用コネクターに接続されるフレキシブルな燃料輸送用のパイプあるいはチューブ、ホースなどは通常ガソリン透過性の高いポリエチレンなどの熱可塑性樹脂あるいはエラストマー材料より形成されることから、これらのパイプ、ホース、チューブなどの表面にも必要に応じて皮膜層を形成させることが好ましい。

【００４９】

エポキシ樹脂組成物を成形部品本体の表面或いは燃料容器と成形部品の接続部位に塗布する際のエポキシ樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比、塗布方法などにより、溶媒を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約５重量％程度の組成物濃度に希釈する場合までの様々な状態をとり得る。適切な有機溶媒としては、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－プロポキシエタノール、２－ブトキシエタノール、１－メトキシー２－プロパノール、１－エトキシー２－プロパノール、１－プロポキシ－２－プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノールなどのアルコール類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられるがメタノール、酢酸エチル、２－プロパノールなどの比較的低沸点の溶媒が好ましい。また、溶媒を使用した場合には塗布後の溶媒乾燥温度は室温から約１４０℃までの様々なものであってよい。

【００５０】

皮膜層はエポキシ樹脂組成物の硬化により形成されるが、エポキシ樹脂組成物を燃料容器用成形部品の表面、あるいは該成形部品と燃料容器本体との接続部位に塗布する方法としては、ロール塗布、しごき塗り、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布等任意の方法の中から被塗布材料の形態や塗布箇所などに応じて適宜選択できる。またこれらの処理後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うこと

も可能である。エポキシ樹脂組成物の塗布後、必要に応じて加熱装置により皮膜層の硬化反応を完結させても良い。加熱装置による燃料容器の加熱方法はドライヤー、高周波誘導加熱、遠赤外線加熱、ガス加熱など従来公知の方法の中から適宜選択して用いることができる。
加熱処理は到達材温で５０～３００℃、好ましくは７０～２００℃の範囲で行うことが望ましい。
【００５１】
本発明の燃料容器は燃料容器用成形部品の表面、あるいは該成形部品と燃料容器本体との接続部位にガソリンバリア性に優れた皮膜層がエポキシ樹脂組成物の硬化により形成されている。このため、従来からの問題であった燃料容器用成形部品からのガソリンの揮発や飛散、および燃料容器用成形部品と燃料容器本体との接続部位からのガソリンの揮発や飛散が抑制され、ガソリンバリア性に優れた燃料容器が提供される。
【００５２】
【実施例】
以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。
【００５３】
＜エポキシ樹脂硬化剤Ａ＞
反応容器に１ｍｏｌのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下６０℃に昇温し、０．６７ｍｏｌのアクリル酸メチルを１時間かけて滴下した。滴下終了後１２０℃で１時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら３時間で１８０℃まで昇温した。１００℃まで冷却し、固形分濃度が７０重量％になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Ａを得た。
【００５４】
＜エポキシ樹脂硬化剤Ｂ＞
反応容器に１ｍｏｌのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下６０℃に昇温し、０．９０ｍｏｌのアクリル酸メチルを１時間かけて滴下した。滴下終了後１２０℃で１時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら３時間で１８０℃まで昇温した。１００℃まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤Ｂを得た。
【００５５】
＜エポキシ樹脂硬化剤Ｃ＞
反応容器に１ｍｏｌのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下１２０℃に昇温し、０．９３ｍｏｌのアクリル酸メチルを１時間かけて滴下し。滴下終了後１２０℃で１時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら３時間で１８０℃まで昇温した。１００℃まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤Ｃを得た。
【００５６】
また、ガソリン透過性の評価方法は以下の通りである。
７５ｍｍΦのアルミニウム製カップに模擬ガソリン（イソオクタン／トルエン／エタノール＝４５／４５／１０）を入れ、評価用試験フィルムをかぶせ、カップとフィルムの接点に接着剤を塗り、密閉した。フィルムが模擬ガソリンと直接接触しない気相法で測定した。２３℃、相対湿度６０％の環境で５００時間静置して、重量変化からガソリン透過率（ｇ／（m^2・ｄａｙ））を求めた。試験フィルム中の皮膜層のガソリン透過係数を以下の式を用いて計算した：
１／Ｒ　＝　１／R_n（ｎ＝１，２，．．）　＋　ＤＦＴ／Ｐ
ここで、Ｒ　＝　試験フィルムのガソリン透過率（ｇ／（m^2・ｄａｙ））
Ｒｎ（ｎ＝１，２，．．）　＝各基材フィルムのガソリン透過率（ｇ／（m^2・ｄａｙ））
ＤＦＴ＝　皮膜層の厚み（ｍｍ）
Ｐ　＝　皮膜層のガソリン透過係数（（ｇ・ｍｍ）／（m^2・ｄａｙ））
【００５７】

実施例１
エポキシ樹脂硬化剤Ａを４４重量部およびメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；　ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ）を５０重量部含むメタノール／酢酸エチル＝１／１溶液（固形分濃度；３０重量％）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；ＢＹＫ３８１）を０．０２重量部加え、よく攪拌し、コート液を得た。このコート液を厚み１００μｍのポリプロピレンにバーコーターＮｏ．２４を使用してコーティングし、１２０℃で１０分乾燥後、更に１５０℃で１０分硬化させることによりコートフィルムを得た。皮膜層の厚みは１０μｍであった。得られたコートフィルムについて、皮膜層のガソリン透過係数を求めた。結果を表１に示す。該皮膜層中に含有される（１）式に示される骨格構造が５４．１重量％である。

【００５８】
実施例２
エポキシ樹脂硬化剤Ａの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Ｂを７２重量部用いた以外は実施例１と同様の方法で作製し、評価を行った。結果を表１に示す。皮膜層中に含有される（１）式に示される骨格構造は５６．５重量％である。

【００５９】
実施例３
エポキシ樹脂硬化剤Ａの代わりにエポキシ樹脂硬化剤Ｃを７８重量部用いた以外は実施例１と同様の方法で作製し、評価を行った。結果を表１に示す。皮膜層中に含有される（１）式に示される骨格構造は５６．９重量％である。

【００６０】
比較例１
ＥＶＯＨ（エチレン含量３２モル％、けん化度９９．６％）１００μｍのフィルムについてそのガソリン透過性を評価した。結果を表１に示す。

【００６１】
【表１】

	ガソリン透過係数 ((g･mm)/(m^2 ･day))
実施例１	0.006
実施例２	0.006
実施例３	0.004
比較例１	0.20

【００６２】
【発明の効果】
本発明により、燃料チューブ、給油口のガス抜きライン、圧抜き用バルブなどの燃料容器用成形部品からの、およびこれらの燃料容器用成形部品と燃料容器本体との接続部分からの燃料の漏れが大幅に改善されたガソリンバリア性、耐熱性、耐衝撃性および経済性に優れた燃料容器を製造することが可能となる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F100 AK01A AK04A AK05A AK07 AK53B AK53C AK53K AK69A BA02 BA03
BA06 EH46 GB16 GB32 JB16A JD05 JD05B JD05C JK01 JL12
YY00B YY00C
4J036 AC01 AC05 AD08 AH06 AH07 DA01 JA01 JA02