

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466168号
(P4466168)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 1/08	(2006.01) B 32 B 1/08 B
B 32 B 27/32	(2006.01) B 32 B 27/32 C
F 16 L 11/04	(2006.01) F 16 L 11/04
F 16 L 11/11	(2006.01) F 16 L 11/11

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-108580 (P2004-108580)
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)
(65) 公開番号	特開2005-288925 (P2005-288925A)
(43) 公開日	平成17年10月20日 (2005.10.20)
審査請求日	平成18年5月29日 (2006.5.29)

(73) 特許権者	000241463 豊田合成株式会社 愛知県清須市春日長畑1番地
(74) 代理人	100096116 弁理士 松原 等
(72) 発明者	渡辺 一成 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
(72) 発明者	小池 正樹 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
審査官	常見 優

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料低透過性樹脂であるポリフェニレンスルフィド樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層と、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂を主成分とし、オレフィン系重合体成分である、エチレン - メタクリル酸グリシジル共重合体及びエチレン - プテン共重合体を合わせて 20 ~ 60 重量 % 含む樹脂組成物からなる外層とが、積層されるとともに接着剤を実質的に介することなく自己接着してなる燃料チューブ。

【請求項 2】

内層の厚さが 0.05 ~ 0.4 mm である請求項 1 記載の燃料チューブ。 10

【請求項 3】

燃料チューブの少なくとも一部が蛇腹状である請求項 1 又は 2 記載の燃料チューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリン等の燃料を流動させる燃料チューブに関するものである。

【背景技術】

【0002】

燃料チューブは、ガソリン等の燃料透過性が低いこと、また、取り回し性のために柔軟

20

性が高いこと、という二特性の両立が求められる。燃料透過性を低くするには、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂）、ポリメタキシリレンアジパミド樹脂（以下、MXD6樹脂）等の燃料低透過性樹脂を用いて燃料チューブを形成すればよいが、一般に燃料透過性の低い材料ほど弾性率が高いため、柔軟性に欠ける。この柔軟性を高める最も容易な方法は、燃料低透過性樹脂にエラストマー成分を配合した複合組成物を用いることであるが、それでは燃料透過性が高くなってしまう。

【0003】

そこで、従来より、燃料低透過性樹脂からなる内層と、低弾性率材料からなる外層とを積層して、二特性の両立を図る検討がされており、例えば特許文献1には、内層がPPS樹脂と官能基含有熱可塑性樹脂からなり、外層がPPS樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる燃料チューブが記載されている。また、特許文献2には、内層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と変性ポリエステルエラストマーとを含有する樹脂組成物からなり、外層がポリエステルエラストマーからなる燃料チューブが記載されている。また、特許文献3には、内層がPPS樹脂等の燃料低透過性樹脂からなり、外層が熱可塑性エラストマーからなる燃料チューブが記載されている。

【特許文献1】特開平10-138372号公報

【特許文献2】特開平4-86257号公報

【特許文献3】特開2000-329266号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところが、積層による燃料チューブは、内層と外層とが容易に剥離しないように十分な層間接着力で接着している必要があるところ、上記従来の積層による燃料チューブは、内層の材料と外層の材料との接着性が低いため、直接接することによる自己接着では十分な層間接着力が得られなかった。そのため、内層と外層との間に接着剤を介したり、内層の材料と外層の材料にそれぞれ接着剤を含有させたりする必要があった。

【0005】

本発明の目的は、上記課題を解決し、積層によって燃料低透過性と柔軟性という二特性の両立を図ることができるだけでなく、接着剤を介したり含有させたりしなくとも、内層と外層とが自己接着により十分な層間接着力で接着している燃料チューブを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の課題を解決するために、本発明の燃料チューブは、燃料低透過性樹脂であるPPS樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層と、前記PPS樹脂を主成分とし、オレフィン系重合体成分である、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体及びエチレン-ブテン共重合体を合わせて20~60重量%含む樹脂組成物からなる外層とが、積層されるとともに接着剤を実質的に介することなく自己接着してなることを特徴とする。オレフィン系重合体成分を実質的に含まないとは、オレフィン系重合体成分を含まない場合のみならず、燃料低透過性に影響を与えない程度の微量なオレフィン系重合体成分を含む場合を包含する意味である。

【0007】

参考発明の燃料チューブは、燃料低透過性樹脂であるMXD6樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層と、前記MXD6樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含む樹脂組成物からなる外層とが、積層されるとともに接着剤を実質的に介することなく自己接着してなることを特徴とする。オレフィン系重合体成分を実質的に含むとは、弾性率を低下させうるだけのオレフィン系重合体成分を含むことをいう。

【0008】

[PPS樹脂]

10

20

30

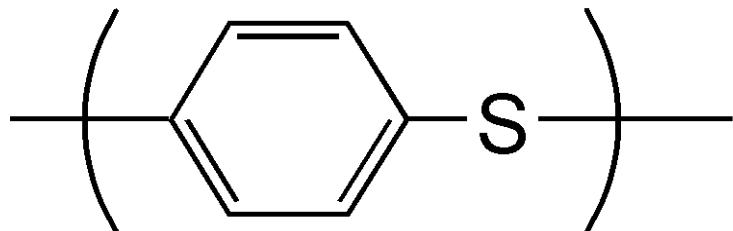
40

50

本発明で内層及び外層に用いられるPPS樹脂は、下記構造式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、耐熱性の観点からは該繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。

【0009】

【化1】



10

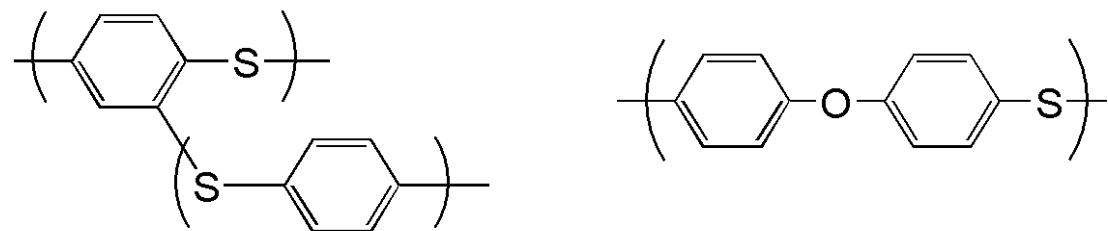
【0010】

またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。かかる構造を一部有するPPS重合体は、融点が低くなるため、成形性の点で好ましい場合がある。

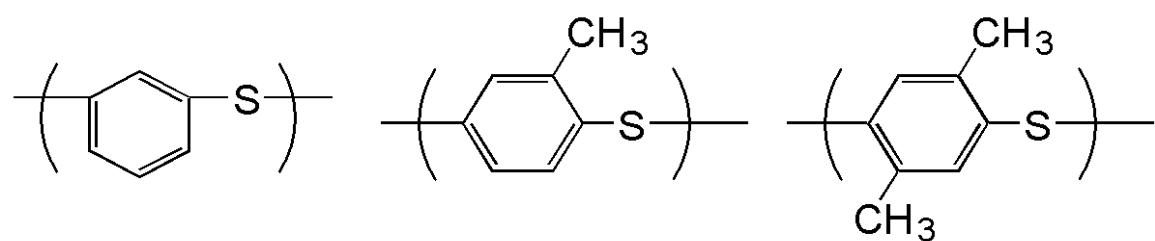
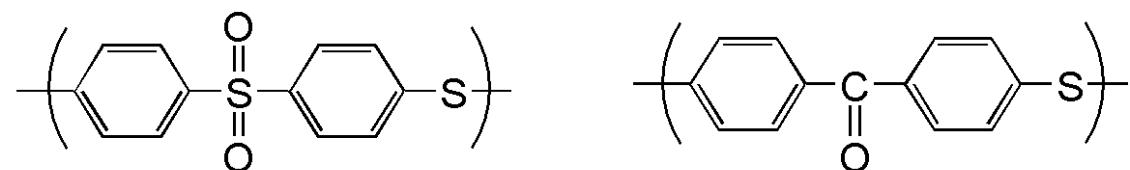
【0011】

【化2】

20



30



40

【0012】

[MXD6樹脂]

参考発明で内層及び外層に用いられるMXD6樹脂は、メタキシリレンジアミンとアジピン酸とから得られるポリアミド樹脂であり、平均分子量が2万以上のものが好ましく、3万以上のものが特に好ましい。

【0013】

[オレフィン系重合体成分]

50

本発明の外層側に用いられるオレフィン系重合体成分であるエチレン - メタクリル酸グリシジル共重合体とエチレン - ブテン共重合体との重量比は 1 : 3 . 3 ~ 7 . 6 が好ましい。

【 0 0 1 4 】

参考発明の外層側に用いられるオレフィン系重合体成分としては、ポリオレフィン、ポリエチレン共重合体、スチレン - エチレン - ブタンジエンブロック共重合体の水添物、ポリエステル - ポリエステルブロック共重合体、ポリエステル - ポリエーテルブロック共重合体の内から選ばれた 1 種以上の無水カルボン酸またはカルボン酸変性されたエラストマーであり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - オレフィン共重合体、エチレン - ジエン共重合体、エチレン - アクリル酸エステル共重合体、エチレン - メタクリル酸エステル共重合体、エチレン - アクリル酸 - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸塩共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 - エチレン - 酢酸ビニル共重合体のけん化物、ポリブチレンテレフタレート - ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート - ポリラクトン共重合体、ポリエチレンテレフタレート - ポリアルキレングリコール共重合体などの無水カルボン酸またはカルボン酸変性物が例示される。この変性は、例えばマレイン酸、メタクリ酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和酸と有機過酸化物によりなされる。好ましくは酸変性エチレン - オレフィン共重合体を例示でき、より好ましくはマレイン酸変性エチレン - ブテン共重合体を例示できる。

【 0 0 1 5 】

オレフィン系重合体成分の含有率は、特に限定されないが、20 ~ 60 重量 % が好ましく、30 ~ 50 重量 % がさらに好ましい。オレフィン系重合体成分の含有率が 20 重量 % 未満では、弾性率が高くなつて柔軟性に欠ける傾向となり、60 重量 % を越えると耐熱性や耐薬品性に劣る傾向となるからである。

【 0 0 1 6 】

[内層用又は外層用の樹脂組成物におけるその他の添加物]

本発明又は参考発明で用いられる樹脂組成物は燃料低透過性樹脂である PPS 樹脂又は MXD6 樹脂を主成分とするが、以下に説明するような添加剤を配合することができる。

【 0 0 1 7 】

1 . P P S 樹脂以外の樹脂

本発明の効果を損なわない範囲で、PPS 樹脂以外の樹脂として、オレフィン系樹脂以外の樹脂を添加することが可能である。例えば、柔軟性の高い熱可塑性樹脂を少量添加することにより柔軟性及び耐衝撃性を更に改良することが可能である。但し、この量が組成物全体の 20 重量 % を超えると PPS 樹脂本来の特徴が損なわれるため好ましくなく、10 重量 % 以下がさらに好ましく、1 重量 % 以下が特に好ましい。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルファン樹脂、ポリアリルサルファン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

2 . M X D 6 樹脂以外の樹脂

参考発明の効果を損なわない範囲で、MXD6 樹脂以外の樹脂として、ポリアミド樹脂を添加することができる。ポリアミド樹脂は、アミン成分としてメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が例示されるが、これらに限定されるものでない。また酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸が使用される。またこれらのポリアミド樹脂に、- カプロラクタム、6 - アミノカプロン酸、- エナントラクタム、- ピロリドン等を

10

20

30

40

50

共重合したり、これらの重合体をブレンドすることができる。

【0019】

3. 可塑剤

MXD6樹脂に添加する可塑剤として、スルホンアミドを例示することができる。スルホンアミドの例を挙げると、N-プロピル-ベンゼンスルホンアミド、N-ブチル-ベンゼンスルホンアミド、N-ヘキシル-ベンゼンスルホンアミド、N-オクチル-ベンゼンスルホンアミド、N-フェニル-ベンゼンスルホンアミド、N-ジメチルフェニル-ベンゼンスルホンアミド、N-イソプロピルフェニル-ベンゼンスルホンアミド、N-ブチルフェニル-ベンゼンスルホンアミド、N-メチル-メチルベンゼンスルホンアミド、N-エチル-メチルベンゼンスルホンアミド、N-ブチル-メチルベンゼンスルホンアミド、N-ブチル-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-ブチル-イソプロピルベンゼンスルホンアミド、N-フェニル-メチルベンゼンスルホンアミド、N-ジメチルフェニル-メチルベンゼンスルホンアミド及びN-イソプロピルフェニル-メチルベンゼンスルホンアミドである。可塑剤の添加量は1～15重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%である。10

【0020】

4. 酸化防止剤

高い耐熱性及び熱安定性を保持するために、フェノール系、リン系化合物等の酸化防止剤を添加することが好ましい。

【0021】

5. 改質用化合物

また、改質用化合物として、カップリング剤、可塑剤、結晶核剤、金属石鹼、離型剤、着色防止剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤、導電剤などの通常の添加剤を配合することができる。また、これら諸特性を有する他の層を加えることもできる。20

【0022】

6. 充填材

本発明又は参考発明の効果を損なわない範囲で、充填材（例えばガラス纖維、アラミド纖維等の纖維状充填材、或いはタルク、ワラステナイト、ゼオライト、クレイ、シリカ、黒鉛等の非纖維状充填材等）を配合することもできる。

【0023】

[内層の厚さ]

内層の厚さは、特に限定されないが、0.05～0.4mmであることが好ましい。0.05mm未満では、燃料透過量が増加する傾向となり、0.4mmを越えると、柔軟性が低下する傾向となるからである。なお、外層の厚さは特に限定されない。30

【0024】

[燃料チューブの形状]

燃料チューブの形状は、平滑な円筒形状に限定されず、少なくとも一部が蛇腹状であるものも含む。

【発明の効果】

【0025】

本発明の燃料チューブによれば、積層によって燃料低透過性と柔軟性という二特性の両立を図ることができるだけでなく、接着剤を介したり含有させたりしなくても、内層と外層とが自己接着により十分な層間接着力で接着しているという効果を奏する。40

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

燃料低透過性樹脂であるPPS樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層と、前記PPS樹脂を主成分とし、オレフィン系重合体成分である、エチレン-メタクリル酸グリシル共重合体及びエチレン-ブテン共重合体を合わせて20～60重量%含む樹脂組成物からなる外層とが、積層されるとともに接着剤を実質的に介すことなく自己接着してなる燃料チューブ。50

【実施例】

【0027】

本発明の実施例(実施例1-1~1-6)、参考発明の実施例(実施例2-1~2-6)及び比較例として、以下の表1~表4に示す各樹脂組成物を用いて、図1に示すような内径6mm、外径8mmの燃料チューブ1を作成した。図1(a)は内層2と外層3とが積層されるとともに接着剤を実質的に介すことなく接着された例(実施例1-1~1-6、実施例2-1~2-6、比較例4、比較例5が該当)である。図1(b)は単層4からなる例(比較例1-1~1-3、比較例2-1~2-3、比較例3が該当)である。図1(c)は内層2と外層3とが接着剤層5を実質的に介して積層されるとともに該接着剤層5で接着された例(比較例6が該当)である。

10

【0028】

【表1】

		実施例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
内層	組成	PPS(wt%)	100	100	100	100	100
		単体弾性率(MPa)	3300	3300	3300	3300	3300
		層厚(mm)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
外層	組成	PPS(wt%)	70	60	60	50	50
		オレフイン系重合体成分(wt%)	30	40	40	50	50
		単体弾性率(MPa)	1300	1000	1000	700	700
		層厚(mm)	0.9	0.9	0.8	0.8	0.7
総合特性		燃料透過量(mg/m・日)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
		曲げ弾性率(MPa)	1470	1200	1410	1150	1390
		接着強度(N/cm)	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可

20

【0029】

【表2】

		実施例					
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
内層	組成	MXD6(wt%)	100	100	100	100	100
		単体弾性率(MPa)	3500	3500	3500	3500	3500
		層厚(mm)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
外層	組成	MXD6(wt%)	70	67	63	63	60
		オレフイン系重合体成分(wt%)	30	28	27	27	25
		可塑剤(wt%)	0	5	10	10	15
		単体弾性率(MPa)	1600	1350	1100	1100	600
		層厚(mm)	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8
総合特性		燃料透過量(mg/m・日)	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1
		曲げ弾性率(MPa)	1700	1490	1310	1530	1100
		接着強度(N/cm)	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可

30

【0030】

40

【表3】

			比較例						
			1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3
単層 特性	組成	PPS(wt%)	100	80	70				
		MXD6(wt%)				100	75	70	
		オレフィン系重合体成分(wt%)	0	20	30	0	25	30	
		PA11(wt%)							100
	単体弾性率(MPa)		3300	1800	1300	3500	1900	1600	500
	層厚(mm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
総合 特性	燃料透過量(mg/m·日)		0.02	5.7	97	0.02	4.2	9	30
	曲げ弾性率(MPa)		3300	1800	1300	3500	1900	1600	500

10

【0031】

【表4】

			比較例		
			4	5	6
内層 接着 剤層	組成	ETFE(wt%)	100		
		EVOH(wt%)		100	
		PPS(wt%)			100
	単体弾性率(MPa)		1400	3200	2400
	層厚(mm)		0.2	0.2	0.15
	接着強度(N/cm)		—	—	100
外層	組成	PA12(wt%)	100		
		PA11(wt%)			100
		PE(wt%)		100	
	単体弾性率(MPa)		400	750	500
	層厚(mm)		0.8	0.8	0.75
	接着強度(N/cm)		1.1	0.2	0.1
総合 特性	燃料透過量(mg/m·日)		600	1200	800
	曲げ弾性率(MPa)		剥離不可	26	29
	接着強度(N/cm)				

20

【0032】

30

表1に示す実施例1-1~1-6の燃料チューブ1は、PPS樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層2と、PPS樹脂を主成分としエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体とエチレン-ブテン共重合体を実質的に含む樹脂組成物からなる外層3との積層である。また、表2に示す実施例2-1~2-6の燃料チューブ1は、MXD6樹脂を主成分としオレフィン系重合体成分を実質的に含まない樹脂組成物からなる内層2と、MXD6樹脂を主成分としマレイン酸変性エチレン-ブテン共重合体を実質的に含む樹脂組成物からなる外層3との積層であり、可塑剤としてN-ブチル-ベンゼンスルホンアミドを使用したものである。表3におけるPA11はポリアミド11樹脂である。表4におけるETFEはテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体であるフッ素樹脂であり、EVOHはエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂であり、PA12はポリアミド12樹脂であり、PEはポリエチレン樹脂である。

40

【0033】

[燃料チューブの製造方法]

単層の燃料チューブは、樹脂組成物を吐出する押出機、吐出された樹脂組成物をチューブ状に押し出すダイス、押し出されたチューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、及び引取機からなる押出成形装置を使用して、押出成形した。

内層と外層が接着剤を介さず積層された燃料チューブは、2台の押出機、両押出機から吐出された樹脂組成物をアダプターにより集めてチューブ状に成形するダイス、押し出されたチューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、及び引取機からなる押出成形装置を使用して、押出成形した。

50

内層と外層が接着剤層を介して積層された燃料チューブは、層の数又は材料の数に対応する台数の押出機、各押出機から吐出された樹脂組成物をアダプターにより集めてチューブ状に成形するダイス、押し出されたチューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、及び引取機からなる押出成形装置を使用して、押出成形した。

【0034】

[燃料透過量の測定]

燃料チューブ1を長さ1000mmにカットした試験チューブの一端を密栓し、トルエン/イソオクタン/エタノールを体積比で45/45/10で調合した試験燃料を試験チューブの内容積の90%以上にまで封入し、残りの端部を密栓し、65度で168時間前処理した。その後、試験燃料を同一組成の新しい試験燃料に交換して再び密栓した試験チューブの全体の重量を測定してから、この試験チューブを60度の高温槽に入れ、重量変化を測定することにより、チューブ長さ1000mm当たり及び1日当たりのガソリン透過量(mg)を算出して、燃料透過性を評価した。その結果を表1~表4に記す。

【0035】

[曲げ弾性率の測定]

燃料チューブ1を長さ280mmにカットした試験チューブを、JIS K7171(プラスチック-曲げ特性の試験方法)に準ずる方法で曲げ弾性率を測定した。但し、支点間距離を162mmとし、圧子はR57のものを使用した。

【0036】

[接着強度の測定]

燃料チューブ1を幅5mm、長さ100mmの短冊状の試験片にカットし、試験片の端部の内層と外層を剥離させた。この剥離させた、内層と外層を引張試験機のチャックに挟み、速度10mm/分で引張り180度剥離強さ(N/cm)を測定して、接着強度を評価した。その結果を表1~表4に記す。

【0037】

実施例1-1~1-6、実施例2-1~2-6の燃料タンク1によれば、次の作用効果が得られる。

(1) 燃料低透過性と柔軟性という二特性の両立を図ることができる

比較例1-1、比較例2-1のようにPPS樹脂又はMxD樹脂の単層では、燃料透過量は低いが、曲げ弾性率が高く柔軟性に欠ける。また、比較例1-2、比較例2-2のようにPPS樹脂又はMxD樹脂にオレフィン系重合体成分を配合すると、曲げ弾性率が下がって柔軟性は増すが、燃料透過量が大きく悪化する。また、比較例3は、曲げ弾性率は十分に低いが、燃料透過量が大きい。これに対して、実施例1-1~1-6、実施例2-1~2-6は、燃料低透過性と柔軟性とが両立する。

なお、燃料透過量は0.5mg/m・日以下が好ましく、0.3mg/m・日以下がより好ましいところ、全実施例がより好ましい範囲に入っている。また、曲げ弾性率は1500MPa以下が好ましく、1200MPa以下がさらに好ましいところ、実施例1-2及び1-4、実施例2-5がより好ましい範囲に入っている。

【0038】

(2) 接着剤を介したり含有させたりしなくても、内層と外層とが自己接着により十分な層間接着力で接着している

比較例4の積層は接着力は十分であるが、燃料透過量が大きい。比較例5、比較例6は、積層により燃料低透過性と柔軟性とが両立しているが、接着強度が十分でない上に、比較例6では接着剤を介している。これに対して、実施例1-1~1-6、実施例2-1~2-6は、上記測定中に外層3で破壊が起り、層間は「剥離不可」と評価されるほど接着力が高い。

【0039】

なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、例えば次のように、発明の趣旨から逸脱しない範囲で適宜変更して具体化することもできる。

(1) 内層の樹脂組成物を導電化すること。

10

20

30

40

50

(2) 図2に示すように、内層2の内側に最内層6を追加すること。最内層6の樹脂組成物は、特に限定されないが、外層3の樹脂組成物と同じものが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】実施例及び比較例の燃料チューブを示す断面図である。

【図2】実施例の燃料チューブの変更例を示す断面図である。

【符号の説明】

【0041】

1 燃料チューブ

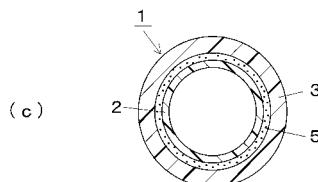
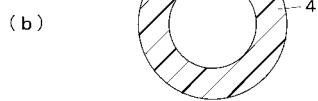
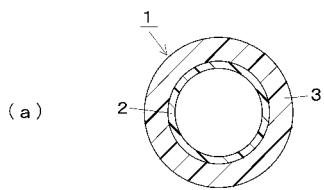
2 内層

3 外層

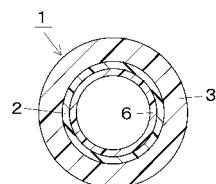
6 最内層

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-287363(JP,A)
特開2002-276862(JP,A)
特開2002-213656(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 - 43/00
F16L9/00 - 11/18