

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4173361号  
(P4173361)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 3 2 B</b> 27/34	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/34
<b>B 3 2 B</b> 1/08	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	1/08 B
<b>F 1 6 L</b> 11/04	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 L	11/04

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-374938 (P2002-374938)	(73) 特許権者	390039929
(22) 出願日	平成14年12月25日(2002.12.25)		三核工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-202865 (P2004-202865A)		東京都渋谷区渋谷二丁目3番6号
(43) 公開日	平成16年7月22日(2004.7.22)	(74) 代理人	100075812
審査請求日	平成17年6月22日(2005.6.22)		弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100096895
			弁理士 岡田 淳平
		(74) 代理人	100105795
			弁理士 名塚 聡
		(74) 代理人	100106655
			弁理士 森 秀行
		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する樹脂チューブにおいて、

(A) ポリアミド11樹脂、

(B) ポリアミド11樹脂に5～10重量%のオレフィン系エラストマーをあらかじめ配合したポリアミド11樹脂組成物

として、組成が前記(A)ポリアミド11樹脂を65～75重量%、前記(B)ポリアミド11樹脂組成物を25～35重量%である樹脂組成物からなる耐衝撃性樹脂層を一層以上有することを特徴とする樹脂チューブ。

【請求項 2】

最外層が厚さ0.7～0.9mmの前記耐衝撃性樹脂層であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂チューブ。

【請求項 3】

中間層および/または最内層に少なくとも一層の低透過性樹脂層を有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂チューブ。

【請求項 4】

最内層に導電性のポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂からなる第1の低透過性樹脂層、その上層に非導電性のポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂からなる第2の低透過性樹脂層、最上層に前記耐衝撃性樹脂層を有することを特徴とする請求項3に

記載の樹脂チューブ。

【請求項 5】

(A) ポリアミド 1 1 樹脂、

(B) ポリアミド 1 1 樹脂に 5 ~ 10 重量% のオレフィン系エラストマーをあらかじめ配合したポリアミド 1 1 樹脂組成物

として、組成が前記 (A) ポリアミド 1 1 樹脂を 65 ~ 75 重量%、前記 (B) ポリアミド 1 1 樹脂組成物を 25 ~ 35 重量% である樹脂組成物からなること

を特徴とする樹脂チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車の燃料配管に用いられる樹脂チューブに係り、特に、耐衝撃性能の向上を図った樹脂チューブに関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の燃料配管に用いられているチューブとしては、金属製のチューブの外周面をメッキ被膜や樹脂被膜で被覆したものが一般に用いられ、被膜材料や被膜層構造の改良を重ねることより、耐食性や耐薬品性などの性能を強化している。

【0003】

近年、この種の燃料配管用のチューブとしては、上記の金属製チューブとともに、樹脂製のチューブが用いられるようになってきている。樹脂チューブは、金属チューブと異なり、錆びることがなく、また、設計自由度が大きいこと、加工が容易であること、軽量であるなどの数々の長所がある。

20

【0004】

従来の燃料配管用の樹脂チューブの材料として主に用いられる熱可塑性樹脂には、ポリアミド 1 1 樹脂とポリアミド 1 2 樹脂がある。これらのポリアミド 1 1 樹脂やポリアミド 1 2 樹脂は、耐薬品性、耐熱性に優れ、燃料配管用のチューブの材料に適した樹脂である。

【0005】

その反面、ポリアミド 1 1 樹脂やポリアミド 1 2 樹脂を主体とするチューブは、柔軟性が不足して配管引き回しが困難になる場合があり、可塑剤を配合してチューブに柔軟性を付加することが行われている。

30

【0006】

また、燃料配管に用いる樹脂チューブは、安全性のために、耐衝撃性を高め、チューブに急激な力が加わっても割れて燃料漏れが生じないようにすることが要求される。

【0007】

近年では、一層の性能向上を図るため、異なる種類の樹脂材料からなる多層構造のチューブが開発されている。例えば、燃料に対する不透過性能を向上させるために、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、エチレンビニルアルコール (EVOH)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、リキッドクリスタリンポリマー (LCP) などの樹脂層を設けた多層チューブがあり、この種の先行技術としては、本出願人が特願 2002-338173 号において提案した多層チューブを挙げることができる。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のポリアミド 1 1 樹脂やポリアミド 1 2 樹脂を主体として可塑剤を配合したチューブでは、可塑剤は柔軟性を付与することを目的とするものであり、柔軟性を与えても低温下での耐衝撃性能の改善には結びつかない。

【0009】

また、衝撃に弱い樹脂からなる層をもつ多層構造のチューブでは、衝撃を受けた場合に、弱い樹脂層からクラックが入り、これを起点としてチューブ全体に亀裂や割れが及んでし

50

まうという問題がある。

【0010】

そこで、本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を解消し、ポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂を主体とする従来の樹脂チューブでは得られなかった耐衝撃性能を得ることができるようにした樹脂チューブを提供することにある。

【0011】

また、本発明の他の目的は、衝撃に弱い樹脂の層があっても十分な耐衝撃性能を得られるようにした多層チューブを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する樹脂チューブにおいて、

(A)ポリアミド11樹脂、

(B)ポリアミド11樹脂に5～10重量%のオレフィン系エラストマーをあらかじめ配合したポリアミド11樹脂組成物

として、組成が前記(A)ポリアミド11樹脂を65～75重量%、前記(B)ポリアミド11樹脂組成物を25～35重量部%である樹脂組成物からなる耐衝撃性樹脂層を一層以上有することを特徴とするものである。

【0013】

また、本発明は、

(A)ポリアミド11樹脂、

(B)ポリアミド11樹脂に5～10重量%のオレフィン系エラストマーをあらかじめ配合したポリアミド11樹脂組成物

として、組成が前記(A)ポリアミド11樹脂を65～75重量%、前記(B)ポリアミド11樹脂組成物を25～35重量%である樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

【0014】

本発明で使用される(A)成分のポリアミド11樹脂とは、酸アミド結合を有するポリアミド樹脂、これを主成分とする共重合ポリアミド樹脂が代表的なものであり、11-アミノウンデカン酸などを重合させて得ることができる。

【0015】

また、本発明で使用される(B)成分のポリアミド11樹脂組成物を組成するオレフィン系エラストマーとは、オレフィンを主成分とするエラストマーであり、オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが好ましい。オレフィン系エラストマーの配合割合は、(B)成分のポリアミド11樹脂組成物100に対して、5～10重量%である。このような(B)成分のポリアミド11樹脂組成物の市販品としては、アトフィナ・ジャパン株式会社製のリルサンF15XNなどがある。

【0016】

これらの(A)成分のポリアミド11樹脂と(B)成分のポリアミド樹脂組成物は、それぞれペレットの形の原料を前記した配合割合でミキサなどにより混合したのち、押出機に投入して可塑化される。多層のチューブの場合には、共押出成形法により成形される。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明による樹脂チューブの一実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。

第1実施形態

図1は、本発明の第1実施形態による樹脂チューブの横断面を示す。この樹脂チューブは、3層の樹脂層から構成されており、燃料に直接触れる最内層の第1層と、接着層である第2層と、耐衝撃性樹脂層である最外層の第3層からなる。この耐衝撃性樹脂層を形成する樹脂は、本発明による(A)ポリアミド11樹脂が65～75重量%、(B)ポリア

10

20

30

40

50

ミド 1 1 樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド 1 1 樹脂組成物が 25 ~ 35 重量%、を組成とする樹脂組成物である（以下、この樹脂からなる樹脂層を耐衝撃性樹脂層という。）。

【 0 0 1 8 】

第 1 層には、燃料配管用の樹脂チューブの材料として適当な熱可塑性樹脂を用いることができる。燃料に対する低透過性能を高めた樹脂チューブにする場合には、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、リキッドクリスタリンポリマー（LCP）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、エチレンテトラフロロエチレン（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの低透過性能の大きな樹脂の中からいずれかを用いることができる（以下、これらの樹脂を総称して低透過性樹脂という）。

10

【 0 0 1 9 】

第 2 実施形態

図 2 は、本発明を 4 層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

この実施形態では、最内層の第 1 層と、その上層の第 2 層が低透過性樹脂からなる低透過層である。そして、第 3 層の接着層を介して最上層の第 4 層が耐衝撃性樹脂層である。

【 0 0 2 0 】

第 1 層の材料には、カーボンファイバーを混合することで導電性を付加した PPS が用いられ、第 2 層の材料には、カーボンファイバーを混合していない非導電性の PPS が用いられる。これにより、第 1 層と第 2 層とで二重の低透過性樹脂層とした上で、静電気を逃がすために第 1 層に電導性を確保することができる。そして、PPS は低透過性能が良好であるものの、耐衝撃性に劣るという欠点があるが、この欠点を第 4 層の耐衝撃性樹脂層で補うことができる。

20

【 0 0 2 1 】

以上は、第 1 層と第 2 層を同じ種類の低透過性樹脂から構成した例であるが、第 1 層と第 2 層の材料の低透過性樹脂には異なる種類の低透過性樹脂を用いるようにしてもよい。例えば、第 1 層の材料には、燃料の種類によらず低透過性能の良い LCP を使い、第 2 層にレギュラーガソリンに対して低透過性能に優れる EVOH を用いるというようにすれば、第 1 層と第 2 層で補完し合って燃料の種類によらず低透過性能を高めることができる。

30

【 0 0 2 2 】

第 3 実施形態

図 3 は、本発明を 5 層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

この実施形態では、最内層の第 1 層は低透過性樹脂でない普通の樹脂であり、第 2 層、第 3 層がそれぞれ低透過性樹脂からなる低透過性樹脂層である。そして、第 4 層の接着層を介して最上層の第 5 層が耐衝撃性樹脂層である。

【 0 0 2 3 】

第 4 実施形態

図 4 は、本発明を 6 層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

40

この実施形態では、第 1 層、第 2 層がそれぞれ低透過性樹脂からなる低透過性樹脂層で、さらに、第 3 層の接着層を介して第 4 層を低透過性樹脂層とし、3 重の低透過性樹脂層を有している。そして、第 5 層の接着層を介して最上層の第 6 層を耐衝撃性樹脂層とすることで、低透過性能を大きく向上させた上で、衝撃に弱い低透過性樹脂層を保護するようにしている。

【 0 0 2 4 】

次に、図 5 は、6 層の樹脂層からなる樹脂チューブの別の構成例を示す横断面図である。この樹脂チューブでは、第 6 層の最外層だけでなく、第 2 層をも耐衝撃性樹脂層とし、第 4 層の低透過性樹脂層を第 2 層と第 6 層の耐衝撃樹脂層で挟むとともに第 2 層の耐衝撃性

50

樹脂層で第1層の導電性樹脂層を保護する構造となっている。第3層、第5層は接着層である。第4層の材料に衝撃に弱い低透過性樹脂を用いた場合、この第4層がクラックの起点になって他の層に広がるのを防止する上で効果的である。

【0025】

以上、本発明を多層の樹脂チューブに適用した実施形態を挙げて説明したが、本発明は、耐衝撃性樹脂のみからなる単層の樹脂チューブとするようにしてもよい。

【0026】

【実施例】

次に、図1の第1実施形態の樹脂チューブにおいて、最外層である第3層の耐衝撃樹脂層の樹脂材料に、本発明の(A)成分のポリアミド11樹脂に対する(B)成分のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物の重量割合を変えるとともに耐衝撃樹脂層の厚さを変えた樹脂チューブの実施例並びに比較例について、低温衝撃試験を行った結果を図6に示す。

10

【0027】

各実施例において、第1層(材質PPS)の厚さは0.2mm、第2層(接着層)の厚さ0.1mmである。

【0028】

また、比較例1は最外層を可塑剤無添加のポリアミド11(アトフィナ・ジャパン社製 BESN BK OTL)で構成した樹脂チューブで、比較例2は、最外層を可塑剤添加のポリアミド11(アトフィナ・ジャパン社製 BESN BK P2OTL)で構成した樹脂チューブ、比較例3は、最外層を(B)成分のエラストマー配合のポリアミド11組成物(アトフィナ・ジャパン株式会社製のルルサンF15XN)単独で構成した樹脂チューブである。比較例4、5は、(A)成分のポリアミド11樹脂に対する(B)成分のポリアミド11組成物の配合割合を大きくした樹脂チューブである。

20

【0029】

低温衝撃試験の条件は、樹脂チューブの試験体を-40の雰囲気中に5時間放置した後、同雰囲気中で重量がそれぞれ450グラムと900グラムの2種類の錘を300mmの高さから試験体に落下させ、クラックの有無を目視にて判定した。がクラックが生じなかったことを示し、×はクラックが生じていたことを示す。

【0030】

低温衝撃試験の結果をみると、比較例1のように可塑剤無添加のポリアミド11樹脂からなる樹脂チューブは衝撃に弱く、また、比較例3のように(B)成分のポリアミド11組成物それ自体は耐衝撃性能の高い樹脂でないことがわかる。

30

【0031】

ところが、実施例の(B)成分のポリアミド11組成物が25~35重量%の樹脂チューブは、耐衝撃性能が格段に向上していることがわかる。比較例5のように、このポリアミド11組成物の割合が増大すると耐衝撃性能は低下し、比較例4ともなると、従来の可塑剤を配合したポリアミド11樹脂で最外層を構成したチューブ(比較例2)と耐衝撃性能が変わらなくなる。

【0032】

耐衝撃樹脂層の厚さについては、薄いと衝撃に弱いことは予測されるところで試験結果もそれを裏付けるが、他方、厚くすればするほどよいというものではなく、0.7~0.9mmの範囲がよいことがわかる。

40

【0033】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、ポリアミド11樹脂をベースの樹脂としながら、ポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂を主体とする従来の樹脂チューブでは得られなかった耐衝撃性能を得ることができる。

【0034】

また、低透過性の衝撃に弱い樹脂と組み合わせた多層チューブにおいても低透過性樹脂に

50

クラックの発生を防止し十分な耐衝撃性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図。

【図2】本発明の第2の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図。

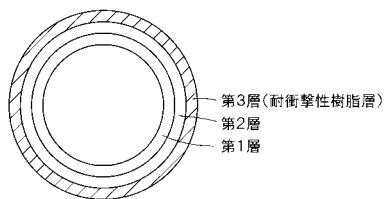
【図3】本発明の第3の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図。

【図4】本発明の第4の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図。

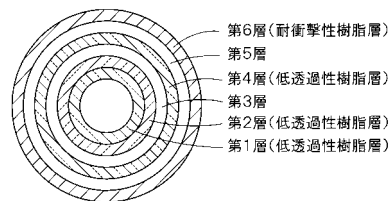
【図5】本発明の第4の実施形態による樹脂チューブの他の構成例の横断面を示す図。

【図6】本発明の実施例および比較例についての低温衝撃試験結果を示す図表。

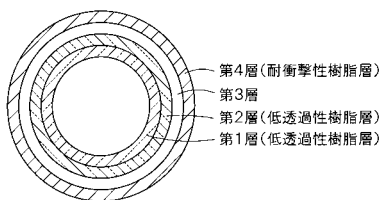
【図1】



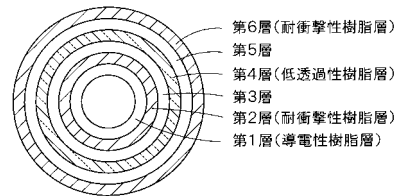
【図4】



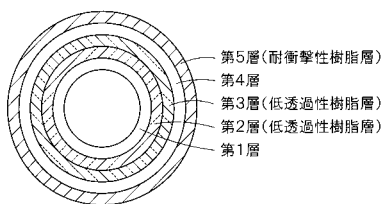
【図2】



【図5】



【図3】



【 図 6 】

	1.0mm		0.9mm		0.8mm		0.7mm		0.6mm	
	450g	900g	450g	900g	450g	900g	450g	900g	450g	900g
① 比較例1(PA11樹脂可塑劑無)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
② 比較例2(PA11樹脂可塑劑有)	X	X	○	X	○	X	X	X	X	X
③ 比較例3(PA11樹脂組成物)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
④ 比較例4(③を70wt%)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
⑤ 比較例5(③を50wt%)	X	X	○	X	○	X	X	X	X	X
⑥ 実施例(③を25~35wt%)	○	X	○	○	○	○	○	X	X	X

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤正臣  
茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平06-286060(JP,A)  
特開平08-104807(JP,A)  
特開平10-296889(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B1/00-43/00  
F16L9/00-11/18