

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4489558号
(P4489558)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int. Cl.		F I			
F 1 6 L	11/127	(2006.01)	F 1 6 L	11/12	G
B 3 2 B	1/08	(2006.01)	B 3 2 B	1/08	Z N M B
B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	J
F O 2 M	37/00	(2006.01)	F O 2 M	37/00	3 2 1 A

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-309725 (P2004-309725)	(73) 特許権者	390039929
(22) 出願日	平成16年10月25日(2004.10.25)		三桜工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-118670 (P2006-118670A)		東京都渋谷区渋谷二丁目3番6号
(43) 公開日	平成18年5月11日(2006.5.11)	(74) 代理人	100075812
審査請求日	平成19年4月19日(2007.4.19)		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	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層樹脂チューブ

(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多層樹脂チューブにおいて、

樹脂層のうち少なくとも最内層に低透過性樹脂層を形成するとともに、長繊維状の導電フィラーを樹脂に添加して導電性を付加した導電性樹脂層を少なくとも一層形成し、前記導電性樹脂層は、チューブの長さ方向の寸法変化率と、チューブの最大使用長さから決まる最低基準以上の繊維長さを有することを特徴とする多層樹脂チューブ。

【請求項 2】

前記低透過性樹脂層は、導電性樹脂層を兼ねることを特徴とする請求項 1 に記載の多層樹脂チューブ。

【請求項 3】

前記導電性樹脂層は、ポリフェニレンスルファイド (P P S)、エチレンテトラフルオロエチレン (E T F E)、ポリアミド 1 1 (P A 1 1)、ポリアミド (P A 1 2) のうち、いずれか 1 種類の樹脂を材料としたことを特徴とする請求項 2 に記載の多層樹脂チューブ。

【請求項 4】

前記導電フィラーは、炭素長繊維からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の多層樹脂チューブ。

【請求項 5】

10

20

前記導電フィラーは、カーボンナノチューブからなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかの項に記載の多層樹脂チューブ。

【請求項6】

前記炭素長繊維またはカーボンナノチューブを混合した単層または多層の導電性樹脂層を有することを特徴とする請求項4または5に記載の多層樹脂チューブ。

【請求項7】

前記炭素長繊維またはカーボンナノチューブの配合割合は、原材料100重量部中、5～30重量%であることを特徴とする請求項4または5に記載の多層樹脂チューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、自動車の燃料配管に用いられる多層樹脂チューブに係り、特に、カーボンナノチューブなどを添加した電導性樹脂層を有する多層樹脂チューブに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の燃料配管に用いられるチューブとしては、金属製のチューブが一般に用いられており、メッキ被膜や樹脂被膜の被膜材料や被膜層構造の改良により耐食性や耐薬品性などの性質を強化している。

【0003】

近年、この種の燃料配管に用いるチューブとしては、上記の金属製のチューブの他に、樹脂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、金属チューブと違って錆びることがなく、また、加工が容易な上、設計上の自由度が大きく、軽量であるなどの数々の利点がある。

20

【0004】

自動車の燃料系配管では、燃料タンクの燃料をポンプで吐出するとき、また、燃料チューブの流路抵抗による摩擦によって静電気が発生し、燃料チューブが帯電するという現象がある。帯電した状態を放置すると、スパークが発生し燃料チューブの被膜が損傷し、その耐食性、耐摩耗性が劣化するという不都合が生じる。そのため、従来から燃料系配管の途中で車体側にアースするなどして静電気を逃がす必要がある。

【0005】

30

樹脂製チューブは、本来的に電気を通さないもので、静電気がたまる点からすれば問題となる。そこで、最近では、カーボンブラックやカーボン繊維などの電導フィラーを混入して導電性を付加したチューブが開発されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、導電性を樹脂チューブに付加するために、導電フィラーを混合した従来の樹脂チューブでは、経時的に導電性が低下するという問題があり、必要十分な導電性能を維持できないのが現状である。

【0007】

40

近年、燃料配管に用いる樹脂チューブに要求される性能において、燃料が透過し難い性質を付加することが新たな課題となっている。この性質（以下、低透過性という）は、燃料がチューブを透過して大気中に放出されるのを防ぐために環境保護の観点から要求されるようになってきたものである。

【0008】

ここで、低透過性樹脂とは、次のような技術的な意味で用いられている。

樹脂の低透過性を試験する方法には、様々な方法があるが、燃料用チューブに用いる樹脂について低透過性を試験する方法の代表例には、S H E D試験機を用いて行うC A R B D B L法がある。

【0009】

50

図6に示すように、試験には、内径6mm、外径8mmで5メートル以上のチューブが用いられ、このチューブ2は、まず前処理を行うために、試験用の燃料が溜まっているステンレス製の密封容器4に密閉シールジョイント5を介してループ状に接続される。そしてチューブ2の内部に試験用の燃料を満たしたまま温度40の状態を50日間以上保持する。

【0010】

次に、前処理の終わったチューブ2をSHED試験機(図示せず)に接続し、このSHED試験機にて試験燃料に含まれるハイドロカーボン(HC)がチューブ2を透過した量を測定する。

【0011】

SHED試験機で透過量を測定した結果、ハイドロカーボンの透過量が50mg/m・Day以下である樹脂を低透過性樹脂と称する。

【0012】

従来、燃料透過量を減少させ低透過性の基準をクリアするため、燃料に接触する最内層を低透過性の樹脂材料から形成し、その外側に接着層を介してポリアミド樹脂などの樹脂層で被覆した多層構造のチューブがある。しかし、従来の樹脂チューブには、導電性の維持と低透過性能を同時に兼ね備えたものはなかった。

【0013】

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、導電性を低下させずに、高い低透過性能との両立を実現できるようにした多層樹脂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】

【0014】

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多層樹脂チューブにおいて、樹脂層のうち少なくとも最内層に低透過性樹脂層を形成するとともに、長繊維状の導電フィラーを樹脂に添加して導電性を付加した導電性樹脂層を少なくとも一層形成し、前記導電フィラーは、チューブの長さ方向の寸法変化率と、チューブの最大使用長さから決まる最低基準以上の繊維長さを有することを特徴とするものである。

【0016】

また、導電性樹脂層の樹脂材料には、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)、ポリアミド11(PA11)、ポリアミド12(PA12)のうち、いずれか1種類の樹脂を用いることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、導電性樹脂層では、基材が膨潤しても繊維同士の接触状態が切断されることなく維持され、導電性能を維持することができるので、低透過樹脂層の高い低透過性能との両立を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明による多層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、多層樹脂チューブの横断面を示す。この多層樹脂チューブは、外側から順に外層の第1層と、中間の接着層である第2層と、最内層の第3層からなる3層構造の樹脂チューブである。第1実施形態では、層の基本構造として燃料に直接接触する最内層の第3層が低透過性の樹脂を材料とする層となっており、そして、この第3層は、低透過性樹脂層であることに加えて、長繊維状の導電フィラーを添加した樹脂からなる導電性樹脂層でもある。第1層の方は、第3層のように低透過性を強化した樹脂層とはなっていない。第3層は、低透過性の熱可塑性樹脂に電導性を付与するために、カーボンナノチューブまた

10

20

30

40

50

は炭素長繊維が添加された樹脂から形成されている。

【0019】

ここで、表1は、本発明の第1実施形態による多層樹脂チューブにおいて、材料樹脂の組み合わせ例を示す。

【表1】

	1	2	3	4	5	6
第1層	PA	PA	PA	PA	PA	PA
第3層	PPS	ETFE	ETFE	PPS	PA	PA
電導性フィラー	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維

10

【0020】

外層の第1層には、ポリアミド樹脂、具体的には、PA11、PA12、PA6が用いられる。低透過性樹脂層の第3層には、好ましくは、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)が用いられる。電導フィラーとして樹脂に添加するカーボンナノチューブ、炭素長繊維の配合量は、原材料100重量部、5~30重量%であることが好ましい。カーボンナノチューブや炭素長繊維の配合量が5重量%以下であると、表面抵抗において105以下の抵抗値を得られない。他方、30重量%以上であると、基材である樹脂の引張強度、衝撃強度などの強度が著しく低下してしまう。

【0021】

なお、第3層の性能に低透過性があまり要求されないチューブであれば、材料構成例5、6に示すように、PA11、PA12などのポリアミドを用いるようにしてもよい。

20

【0022】

図2に示すように、カーボンナノチューブを添加した場合、基材である低透過性樹脂には、カーボンナノチューブが互いに絡まり合いながら分散した状態になっている。また、図3に示すように、炭素長繊維を添加した場合には、同様に、炭素長繊維は互いに絡まり合いながら基材中に分散している。

【0023】

このように第3層には、カーボンナノチューブまたは炭素長繊維のように、長繊維状の電導フィラーを用いているので、本実施形態の多層樹脂チューブを自動車の燃料配管に利用した場合、次のような効果が得られる。

30

【0024】

自動車の燃料配管に使用された場合、第3層は燃料の通路を形成するので、第3層の内面は、燃料に常に接触することになるので、基材の樹脂と燃料の水酸基とが水素結合する反応が生じる。そして、時間が経つにつれて、水素結合による膨潤が進む。

【0025】

従来技術のように、電導フィラーとして、カーボンブラックや炭素短繊維を添加して電導性を付与したチューブでは、膨潤によって電導フィラー間の隙間が大きくなり、結果的に電導性が低下する。

【0026】

これに対して、電導フィラーとして、カーボンナノチューブや炭素長繊維を添加したものは、図2、図3に示すように、1本1本の繊維が長いので、基材が膨潤しても繊維同士の接触状態が切断されることなく維持され、導電性能を維持することができる。第3層の基材は、燃料が透過し難い性質の樹脂からなるものであるが、膨潤しても燃料に対する低透過性は変わらずに維持されるので、全体として、第3層の電導性と低透過性を兼ね備えた性能は維持される。

40

【0027】

カーボンナノチューブ、炭素長繊維の繊維長さは、電導性能の維持に大きく影響する。そして、樹脂チューブの場合、熱を不断に受ける使用環境にあるので、伸びなどの寸法変化との相対的な関係で、導電性能の維持に最低限必要な繊維長さが決まってくる。

50

【 0 0 2 8 】

例えば、自動車の燃料配管に用いる樹脂チューブでは、最大でも長さは1000mmである。そして、伸びによる寸法変化率が0.3%程度見込まれるとすると、樹脂チューブの伸びは、最大3mmである。そうすると、カーボンナノチューブや炭素長繊維の繊維長さは、少なくとも、3mm以上ないと繊維間の接触状態が切断される可能性がある。このように、樹脂に配合するカーボンナノチューブや炭素長繊維については、樹脂の種類、実際に使用されるチューブの最大長さ、寸法変化率との関係で、個別具体的に、最低限必要な繊維長が決まるようになっている。

【 0 0 2 9 】

第2実施形態

次に、図4は、本発明の第2の実施形態による多層樹脂チューブの横断面図である。

【 0 0 3 0 】

第2実施形態の多層樹脂チューブでは、燃料に直接接触する最内層の第3層が低透過性の樹脂を材料とする層である点はある点第1実施形態と同様である。そして、第1実施形態の多層チューブとの違いは、表層の第1層が長繊維状の導電フィラーを添加した樹脂からなる導電性樹脂層である点にある。

【 0 0 3 1 】

第2実施形態の多層チューブによれば、第3層が低透過性樹脂層、第1層が電導性樹脂層というように、透過性能と導電性をもつ樹脂層を分離し、第1層をカーボンナノチューブや炭素長繊維により電導性を付与すると同時に、基材樹脂の補強する機能を発揮するため、チューブ自体の衝撃強度を高められるという効果がある。

【 0 0 3 2 】

ここで、表2は、本発明の第2実施形態による多層樹脂チューブにおいて、材料樹脂の組み合わせ例を示す。

【表2】

	1	2	3	4	5	6
第1層	PA	PA	PA	PA	PA	PA
電導性フィラー	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維
第3層	PPS	ETFE	ETFE	PPS	PA	PA

【 0 0 3 3 】

外層の第1層には、ポリアミド樹脂、具体的には、PA11、PA12、PA6が用いられる。電導フィラーとして樹脂に添加するカーボンナノチューブ、炭素長繊維の配合量は、原材料100重量部、5～30重量%であることが好ましい。低透過性樹脂層の第3層には、好ましくは、ポリフェニレンスルファイド(PPS)、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)が用いられる。

【 0 0 3 4 】

第3実施形態

次に、図5は、本発明の第3の実施形態による多層樹脂チューブの横断面図である。

【 0 0 3 5 】

この第3実施形態の多層樹脂チューブは、第1実施形態と第2実施形態の両者を組み合わせた構造のチューブである。すなわち、層の基本構造として燃料に直接接触する最内層の第3層を低透過性の樹脂を材料とする層とした上で、第3層と表層の第1層を共に、長繊維状の導電フィラーを添加した樹脂からなる導電性樹脂層として構成されている。

【 0 0 3 6 】

このような第3実施形態によれば、第1実施形態と同様にチューブの電導性を向上できるのはもちろんとして、カーボンナノチューブや炭素長繊維による一層の強度強化を図ることができる。

【 0 0 3 7 】

ここで、表3は、本発明の第3実施形態による多層樹脂チューブにおいて、材料樹脂の

組み合わせ例を示す。

【表 3】

	1	2	3	4	5	6
第1層	PA	PA	PA	PA	PA	PA
電導性フィラー	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維
第3層	PPS	ETFE	ETFE	PPS	PA	PA
電導性フィラー	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維	CNT	炭素長繊維

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の第1実施形態による多層樹脂チューブの横断面図。

【図2】基材中に分散したカーボンナノチューブの説明図。

【図3】基材中に分散した炭素長繊維の説明図。

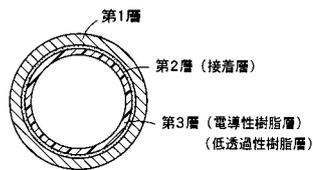
【図4】本発明の第2実施形態による多層樹脂チューブの横断面図。

【図5】本発明の第3実施形態による多層樹脂チューブの横断面図。

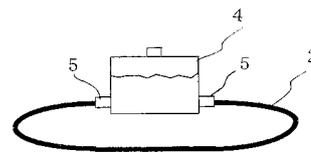
【図6】樹脂チューブの低透過性の試験方法の説明図。

10

【図1】



【図6】



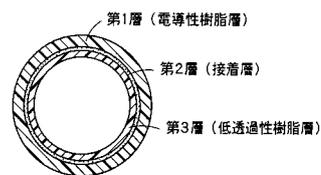
【図2】



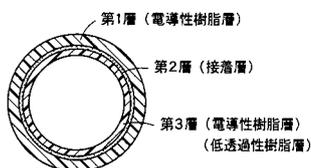
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

審査官 吉澤 伸幸

(56)参考文献 特開2004-202865(JP,A)
特開2004-285147(JP,A)
特開2004-203012(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F16L	11/127
B32B	1/08
B32B	27/18
F02M	37/00