



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 23/00, 23/08, 23/26, F16L 11/08	A1	(11) 国際公開番号 WO98/20068 (43) 国際公開日 1998年5月14日(14.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03987 (22) 国際出願日 1997年10月31日(31.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/293585 1996年11月6日(06.11.96) 特願平9/34724 1997年2月19日(19.02.97) 特願平9/54676 1997年3月10日(10.03.97) 特願平9/236859 1997年9月2日(02.09.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.)[JP/JP] 〒105 東京都港区新橋5丁目36番11号 Tokyo, (JP)		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡邊次郎(WATANABE, Jiro)[JP/JP] 原 祐一(HARA, Yuichi)[JP/JP] 入井代輔(IRII, Daisuke)[JP/JP] 佐藤孝志(SATOU, Takashi)[JP/JP] 川口 剛(KAWAGUCHI, Gou)[JP/JP] 山内 茂(YAMAUCHI, Shigeru)[JP/JP] 畑中 進(HATANAKA, Susumu)[JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa, (JP) 黒田紀明(KURODA, Noriaki)[JP/JP] 〒213 神奈川県川崎市高津区久末511-70 ルミエール久末207 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, 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
(54)Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITIONS, HOSE MADE BY USING THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54)発明の名称 熱可塑性エラストマー組成物並びに熱可塑性エラストマー組成物からなるホースおよびその製造方法 (57) Abstract A thermoplastic elastomer composition comprising: (A) a thermoplastic polyolefin resin, (B) an epoxidized ethylene/acrylate ester copolymer rubber and (C) an acid-modified polyolefin resin, in which the component (B) is dispersed in the continuous phase of the component (A) and which is cross-linked with a peroxide; another thermoplastic elastomer composition which comprises a continuous phase of a thermoplastic polyolefin resin (A) and dispersed phases made respectively of an epoxidized ethylene/acrylate ester copolymer rubber component (B) and an acrylonitrile/butadiene rubber component (C) and which is dynamically cross-linked; and a hose constituted of an inner tube, at least one reinforcing layer and an outer tube, characterized in that the inner and outer tubes contain a thermoplastic elastomer composition comprising a thermoplastic resin and an at least partially cross-linked elastomer component dispersed in the resin, the reinforcing layer is a brass-plated wire, and a maleic acid-modified polyolefin thermoplastic resin is present between the reinforcing layer and the inner tube and between that layer and the outer tube.		

成分 (A) (熱可塑性ポリオレフィン系樹脂)、成分 (B) (エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム) 及び成分 (C) (酸変性ポリオレフィン樹脂) を含有し、成分 (A) の連続相中に、成分 (B) の分散相が分散し、過酸化物によって架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物、又は連続相が熱可塑性ポリオレフィン系樹脂 (A) であり、分散相がエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分 (B) およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム成分 (C) である、動的に架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物並びに内管と、少なくとも一層の補強層と、外管とを有するホースであって、内管および外管が熱可塑性樹脂の中に少なくともその一部が架橋されたエラストマー成分が分散してなる熱可塑性エラストマー組成物を含有し、補強層がブラスメッキワイヤであり、補強層と内管との間、および、補強層と外管との間に、マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を有することを特徴とするホース。

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)

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

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物並びに熱可塑性エラストマー組成物からなるホースおよびその製造方法

技術分野

本発明は、耐熱性、耐油性、柔軟性、低圧縮永久歪又は耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性に優れる熱可塑性エラストマー組成物およびその熱可塑性エラストマー組成物を用いたホースに関する。また、本発明は、熱可塑性エラストマー組成物とブラスメッキワイヤ補強層との接合が強固で、耐久性、柔軟性に優れたホースに関する。

背景技術

内管、補強層および外管をこの順に環状に積層してなるホースは公知であり、これらのホースでは内管及び外管を加硫ゴムやウレタン、ポリエステルやナイロン等の樹脂で構成し、補強層はナイロン、ポリエステル、レーヨン、ビニロン、アラミド繊維等の繊維をブレード状、又はスパイラル状に編組し、各層間はゴムセメントやウレタン系接着剤などを用いて接着処理が施されている。

しかしながら、内外管にゴムを使用したいわゆるゴムホースは加硫工程が必要であるため製造工程が煩雑となり、また内外管に単に熱可塑性樹脂を使用したいわゆる樹脂ホースは、ホースが硬く柔軟性に劣りホースを曲げるとキンク現象を生ずるという問題がある。

かかる問題を解決する提案として、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂、ポリ塩化ビニル系熱可塑性樹脂、ポリアミド系熱可塑性樹脂、ポリエステル系熱可塑性樹脂などの熱可塑性樹脂中に少なくともそ

の一部分が架橋されている加硫ゴム相を分散させた熱可塑性エラストマー組成物を用いたホースが提案されている（例えば特開平 6 - 64102 号公報参照）。

しかしながら、耐油性のホースという観点から見ると、一般的なポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムよりなり、分子構造中に極性基を有していないため、耐油性に乏しいという欠点を有する。一方、耐油性を改善するために、ポリプロピレンおよびアクリロニトリル-ブタジエン系ゴムよりなる熱可塑性エラストマー、ならびにエチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムおよびポリオレフィンからなる熱可塑性エラストマーも提案されてはいるものの、前者は耐油性に優れているものの分子構造中に二重結合を有しているために耐熱性、耐候性に劣ることが欠点としてあげられ、後者は耐熱性、耐候性には優れているもののゴムの分子構造中にエチレン部を有しているために依然耐油性が充分でないことが欠点として挙げられる。

これらの問題点を解決するために、耐油性、耐熱性に優れたアクリルゴムとポリオレフィン系樹脂よりなり熱可塑性エラストマーに関して様々な検討が試みられているが、両者は相溶性に欠けるという欠点を有する。

特開平 6 - 136190号公報においては、熱可塑性ポリオレフィン系樹脂と、非共役ジエンを含有するアクリル酸エステルよりなる熱可塑性エラストマーが開示されている。ポリオレフィン樹脂とアクリルゴムは本来非相溶であるが、この熱可塑性エラストマーには相溶化剤は用いられておらず、過剰な量の過酸化物がポリオレフィンへも作用し、ラジカルを有したポリオレフィンが生成し、このラジカルとアクリルゴムの非共役ジエン部分が反応し、両者のグラフト物が生成するとしている。

特開平 7-149964号公報にはエチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムとオレフィン系共重合体よりなる熱可塑性エラストマーが開示されている。この熱可塑性エラストマーにも相溶化剤は使用されておらず、エチレンサイトを部分架橋するのみで相溶性に関しては不明である。また、ここで使用するエチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムはエポキシ基を有していない。

特開昭 62-290741号公報にはポリオレフィン樹脂とエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムよりなる熱可塑性エラストマーが開示されている。相溶化剤を用いる態様も開示されているが、この熱可塑性エラストマーにおいてはエポキシ基を架橋サイトとして用いている。

一方、内管、補強層、および外被層をこの順に管状に積層してなるプラスチックホースであって、内管にナイロン、ポリエステルエラストマー、ポリアセタール、ウレタン等の樹脂を用い、補強層に亜鉛メッキ硬鋼線等を用い、各層間に官能基を有するポリオレフィン樹脂層を介在させたプラスチックホースが、特開昭 55-97948号公報に開示されている。また、スチールワイヤの表面をトリアジンチオール誘導体で処理し、耐食性およびゴムとの接着性が向上したスチールワイヤが特公平 7-122225号公報に開示されている。しかしこれまで、これらの技術が熱可塑性樹脂中に架橋されたエラストマーを分散する熱可塑性エラストマー組成物に適用された例は、知られていない。

一方、ホース内層と外被の間に、エポキシ樹脂等をコーティングした接着用のシートや合成樹脂シートをはさむ 2 層のワイヤ補強層を有するワイヤ補強プラスチックホースであって、ワイヤ被覆後、誘導加熱によりワイヤと接着用シート、外被を接着させるワイヤ補強プラスチックホースの製造方法が、特開昭 54-159468号公報に開

示されている。

これらのホースは、内管、外管にナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等の樹脂を用いたホースであり、また、このような樹脂ホースを対象とした製造方法である。しかしながら、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等を用いたホースは、柔軟性や耐久性が十分ではなかった。

これまで、熱可塑性樹脂中に架橋されたエラストマーを分散する熱可塑性エラストマー組成物を用いたワイヤ補強ホースは知られておらず、柔軟で耐久性に優れた熱可塑性樹脂を用いたワイヤ補強ホースの開発が望まれている。

発明の開示

従って、本発明の目的は、相溶性を改善し、十分な耐熱性、耐油性、柔軟性、低圧縮永久歪を有する熱可塑性エラストマー組成物及びそれを使用した耐油性のホースを提供しようとするにある。

本発明の別の目的は、内管、外管および補強層が強固に接着され、良好な耐久性と、高い柔軟性を併せ持ち、これらの特性が高圧下でも優れるホースの製造方法を提供することにある。

本発明の第1の態様に従えば、熱可塑性ポリオレフィン系樹脂（A）中に、エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム（B）が分散し、過酸化物によって架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物が提供される。また、相溶化剤として酸変性ポリオレフィン樹脂（C）を添加する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物において前記成分（A）、（B）、および（C）の配合比（重量比） $(A) + (C) / (B)$ が70/30～15/85であることが好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、熱可塑性

ポリオレフィン系樹脂（Ａ）が、ポリプロピレンおよびプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも１つであることが好ましく、エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム（Ｂ）が十分に架橋していることが好ましい。さらに、エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム（Ｂ）が動的に架橋した熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

更に、また、本発明によれば、前記熱可塑性エラストマー組成物を使用した耐油性のホースが提供される。

本発明の第２の態様によれば、連続相が熱可塑性ポリオレフィン系樹脂（Ａ）であり、分散相がエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分（Ｂ）およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム成分（Ｄ）である、ゴム成分が動的に架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物が提供される。

本発明は、さらに、酸変性ポリオレフィン樹脂（Ｃ）を含有することが好ましく、また、前記成分（Ａ）＋（Ｃ）および（Ｂ）＋（Ｄ）の成分比（重量比） $(A) + (C) / (B) + (D)$ が70/30～20/80であり、前記成分（Ｂ）および（Ｄ）の成分比（重量比） $(B) / (D)$ が10/90～90/10であることが好ましい。さらに、本発明は上記の熱可塑性エラストマー組成物が少なくとも内管に含まれるホースを提供する。

本発明の第３の態様に従えば、内管と、少なくとも一層の補強層と、外管とを有するホースであって、内管および外管が熱可塑性樹脂の中に少なくともその一部が架橋されたエラストマー成分が分散してなる熱可塑性エラストマー組成物を含有し、補強層がブラスメッキワイヤであり、補強層と内管との間、および、補強層と外管との間に、マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を有するホースが提供される。前記ブラスメッキワイヤが含硫黄トリアジン化

合物で処理されてなるブラスメッキワイヤであることが好ましい。
また、前記ホースを製造する方法において、前記補強層を被覆した後、高周波誘導加熱によってブラスメッキワイヤを加熱し、前記マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂とブラスメッキワイヤを接合させるワイヤ補強ホースの製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

以下、図面を参照して本発明を更に説明する。

図 1 は本発明のホースの層構造の概略の 1 例を示す図面である。

図 2 は本発明のホースの他の例を示す斜視面である。

図 3 は本発明のホースの製造方法の一例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 の態様において連続相として用いる熱可塑性ポリオレフィン系樹脂 (A) としては、オレフィンの単独または共重合体、すなわち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の単独または共重合体等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物を用いることが出来る。

このうち、ポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン含量 2~60 重量%プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量 0.5~20 重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体等があげられる。これらの重合体のメルトフローレートは 0.1~100 g/10 分であり、好ましくは 0.5~50 g/10 分の範囲にある。メルトフローレートが 0.1 g/10 分より小さくても

100 g / 10分より大きくても加工性に問題が生じる。

本発明の第1の態様で用いるエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム(B)は、(a)エチレン及び(b)アクリル酸エステルよりなるものである。(b)アクリル酸エステルにはメタクリル酸エステルも含まれるが、これらは炭素数1~8のアルコールよりなるエステルである。具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が例示され、これらは1種でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明で用いるエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム(B)における、(a)エチレンと(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの割合は、モル比で50~85:50~15、好ましくは58~80:42~20である。

アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの含有率が50モル%を越えると脆化点が高くなるのでエラストマーとして低温での使用が困難となる。また、15モル%未満であると、共重合体のエラストマーとしての十分な弾性が得られない。

エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム(B)中のエポキシ基の含有量は(a)と(b)のモル数の和に対して0.05~5モル%であり、好ましくは0.1~3モル%である。

なお、上記の成分(B)は1種または2種以上を合わせて用いてもよい。

エポキシ基を架橋部位とする場合は架橋剤としてポリカルボン酸等が用いられるが、過酸化物を用いて樹脂成分とゴム成分を動的架橋させてなる本発明ではゴム成分(B)のエポキシ基は樹脂成分ま

たは後に詳述する相溶化剤と反応し、相溶化に寄与する。本発明においては成分（Ｂ）、および他の成分のエチレン部位が過酸化物と反応して架橋部位として機能する。

本発明の樹脂成分（Ａ）とゴム成分（Ｂ）は本来非相溶であるので、相溶性を高めるために、相溶化剤としては酸変性ポリオレフィン樹脂（Ｃ）を添加する。本発明で用いる酸変性ポリオレフィン樹脂（Ｃ）は、前記のポリオレフィン樹脂を無水マレイン酸、フマル酸等で変性したものであり、特にマレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が好ましい。

本発明の相溶化剤（Ｃ）は、ゴム成分である成分（Ｂ）のエポキシ基と反応し、グラフトまたはブロックポリマーを形成する。これによりゴム成分の界面張力を下げ、樹脂成分と混ざりやすくする。

成分（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）の配合量（重量比）は、 $(A) + (B) + (C) = 100$ 重量部として、 $\{(A) + (C)\} / (B) = 70/30 \sim 15/85$ であり、好ましくは、 $\{(A) + (C)\} / (B) = 60/40 \sim 20/80$ 、特に好ましくは $50/50 \sim 30/70$ である。この範囲で配合することにより物性バランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが出来る。

また、成分（Ａ）＋（Ｃ）に対して成分（Ｃ）の割合は、１～５０重量％が好ましく、１～３０重量％であるのがより好ましい。樹脂成分（Ａ）とゴム成分（Ｂ）を十分相溶させることが出来るからである。

本発明で架橋剤として用いる過酸化物としては有機過酸化物が好ましく、１分半減期が１５０℃以上のものを用いる。具体的には、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、ｔ－ヘ

キシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (m-トルオイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビ (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシノー-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は上記架橋剤により十分に架橋される。ここで十分な架橋とは、ゴムのゲル化率が80%以上であることを指し、好ましくは85~100%、特に好ましくは90~100%架橋していることを指す。ゲル化率が80%未満では得られた熱可塑性エラストマー組成物の低圧縮永久歪性が不十分なので好ましくない。

ここで、ゲル化率は、得られた組成物を冷凍粉碎などによって微細に粉碎した後、多段階に渡るソックスレー抽出を行うことにより確認される。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には可塑剤を加えてもよく、本発明で用いる可塑剤としては、パラフィン系プロセスオイルである場合は特に限定されず、また、ナフテン系、アロマ系のプロセスオイルを併用してもよい。添加するパラフィン系プロセスオイルの量はエポキシ基含有エチレン-アクリル酸共重合体ゴム (B) 100重量部に対して3~30重量部である。3重量部未満では成型性が著しく低下し、30重量部をこえるとブリードを起こす可能性がある。またポリエステル系可塑剤を用いる場合はポリプロピレンアジペート (PPA) 等のポリエステル系可塑剤が各々または、ブレンドされた状態で、好適に使用できる。ポリエステル系可塑剤の添加量は、エポキシ基含有エチレン-アクリル酸共重合体ゴム (B) 100重量部に対して3~50重量部である。3重量部未満では成型性が著しく低下し、50重量部をこえるとブリードを起こす可能性がある。

さらに、本発明の組成物には必要に応じて架橋助剤、架橋促進剤、補強材、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加してもよい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂とゴム組成物とを混練しながらゴムの架橋を進行させる、いわば、動的に架橋を進行させる動的架橋により製造される熱可塑性エラストマー組成物であるのが好ましい。このような製法を利用することにより、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも一部が連続相となる熱可塑性樹脂相に少なくとも一部が不連続相となる架橋ゴム相が微細に分散した状態となるため、得られた熱可塑性エラストマー組成物は架橋ゴムと同様の挙動を示し、かつ、少なくとも連続相が熱可塑性樹脂相であるため、その成形加工に際しては、熱可塑性

樹脂に準じた加工が可能である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造において、成分（Ａ），（Ｂ）および（Ｃ）の混練に使用する機械には特に限定はないが、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、２軸混練押出機等が例示される。なかでも成分（Ａ）（樹脂成分）、成分（Ｂ）（ゴム組成物）および成分（Ｃ）（相溶化剤）の混練ならびに成分（Ｂ）の動的架橋を考慮すると、２軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、２種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

以下、通常行われる２軸混練押出機による混練に基づいて、製造方法の一例をより具体的に例示する。

まず、２軸混練押出機の第１の投入口より、ペレット状に成形した成分（Ａ），（Ｃ）を投入し、２軸スクリュウによって混合して加熱・溶融する。

一方、成分（Ｂ）はバンバリミキサー等のゴム用混練機を用い、必要に応じて補強剤、老化防止剤、加工助剤等を添加して混練した後、架橋系を含まない、いわゆるマスターバッチとし、ゴム用ペレタイザーでペレット化して調製しておく。前述のように、成分（Ａ）を２軸混練押出機で加熱、溶融した後、このようにあらかじめペレット化した成分（Ｂ）を２軸混練押出機の第２の投入口より投入し、成分（Ａ）中に成分（Ｂ）を分散させる。

この後、２軸混練押出機の第３（第４）の投入口より架橋剤あるいはさらに架橋助剤を投入し、混練下に、成分（Ｂ）を架橋（動的に架橋）させる。

架橋をこのようにして行うことにより、成分（Ｂ）を成分（Ａ）に十分に分散させた状態で、しかも成分（Ｂ）が十分に微細な状態のまま架橋が行え、連続相（マトリックス）をなす成分（Ａ）中に、分散相（ドメイン）として成分（Ｂ）が安定に分散してなる熱可

塑性エラストマー組成物が調製される。このような熱可塑性エラストマー組成物において、分散相である架橋ゴム組成物の粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、さらに、 $10\sim 1\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、本発明の組成物に補強材、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加する場合は、ゴム成分（B）への配合剤は上記混練中に添加してもよいが、架橋剤以外の配合剤は上記混練の前に予め混合しておくのがよい。樹脂成分（A）への配合剤は、上記混練の前に予め混合しておいてもよく、また、上記混練中に添加してもよい。

成分（A）、成分（B）および成分（C）の熔融混練の条件としては、混練温度は、例えば $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、特に、 $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、混練時の切断速度は、 $500\sim 7000\text{秒}^{-1}$ 、特に、 $1000\sim 2500\text{秒}^{-1}$ であるのが好ましい。

熔融混練全体の時間は、30秒～10分、架橋剤を添加した後の架橋時間は、15秒～5分であるのが好ましい。

このようにして得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は柔軟性、低圧縮永久歪、耐熱性、耐油性に優れている。このような本発明の熱可塑性エラストマー組成物の用途は耐油性ホースに限らず、耐油性、耐熱性を必要とする自動車、建機のエンジン回りの部品等に好適に用いられる。

本発明のホースの1例として、図1に示すように、内管2、補強層4、および外管6から構成されるホースが挙げられる。なお、各層の間に接着層3、5を設けてもよい。本発明のホースは内管2、および外管6の少なくとも一方に本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いる。また、内管2または外管6が複数層からなる場合、少なくとも、いずれか一層に本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いればよい。このように、内管2または外管6のいずれかに本

発明の組成物を使用すれば、所望の性能を有するホースが得られるが、内管 2 および外管 6 の双方に本発明の組成物を使用してもよい。

本発明のホースにおいて、内管または外管の一方、あるいは内管、外管が複数層から成り、そのいずれかの層に本発明の熱可塑性エラストマー組成物を使用する場合、併用することができる物質としては、NBR, IIR, EPDM等の加硫ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィンエラストマー、PP/EPDM系熱可塑性エラストマー組成物等の熱可塑性エラストマー組成物が挙げられる。このうち、加硫ゴムは加硫工程が必要なため作業行程上メリットが少ない。熱可塑性エラストマー組成物の中では柔軟性に優れたPP/EPDM系熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

本発明のホースにおいて、その補強層は、特に限定されない。ブレード状で形成されたものでもスパイラル状で形成されたものでもいずれでもよい。また、用いる材料は糸でもワイヤでもよい。補強糸としては、ビニロン繊維、レーヨン繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、芳香族ポリアミド繊維等で製造された糸が例示される。前記繊維について、より具体的に述べると、ポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート（東レ社製：テトロン）が例示され、一般に好適に使用されている。ナイロン繊維としては、ナイロン 6、ナイロン 66（旭化成社製：レオナ）等が例示される。また、補強用ワイヤとしては、硬鋼線が例示され、さらに具体的には、防錆および接着性付与のために真鍮又は亜鉛等のメッキを施された鋼線が例示される。補強層と内管および外管との接着を高周波誘導加熱方式にて行なう場合には、補強層としてワイヤを使用する必要がある。

本発明に係るホースは例えば以下のようにして製造することがで

きる。

予め離型剤を付与したマンドレル 1 上に本発明の熱可塑性エラストマー組成物 2 を押出して、ホース内管を形成せしめる。その後該内管上に、必要に応じ、補強層 4 との接着のために接着層 3 を塗布又はシート状で配設もしくはクロスヘッド押出機にて形成し、次いで、編組機を使用して補強糸又は補強鋼線を 1 層以上編組する。補強層間に接着剤等の接着層を設けてもよい。必要に応じて、編組後、外管との接着のために接着剤等の接着層 5 を形成し、その上に外管用組成物の押出しに適したクロスヘッド押出機を用いて外管用熱可塑性エラストマー組成物 6 を押出して、外管を形成する。

なお、内管上および補強層上又は補強層間に配する接着層としては、酸変性のポリオレフィン樹脂、またはイソシアネート系、フェノール樹脂系、エポキシ樹脂系およびウレタン系の接着剤が使用可能である。このようにして、内管、補強層および外管が形成されたら、最後にマンドレルを引き抜くと、本発明の耐油性ホースが得られる。この製法では、ホース製造時にマンドレルを使用しているが、通常のゴムホースまたはゴム／樹脂複合構造のホース製造時に必要な加硫工程がないために、加硫時の熱による収縮変形及び加硫時の圧力による変形等がなく、従って、ホースの寸法精度は維持し易いので、寸法精度を厳密に必要とする場合以外は、マンドレルを使用せずに製造できることは勿論である。

本発明の第 2 の態様である熱可塑性エラストマー組成物において連続相として用いる熱可塑性ポリオレフィン系樹脂 (A) としては、オレフィンの単独または共重合体、すなわち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の単独または共重合体等が挙げられ、これらの 1 種ま

たは2種以上の混合物を用いることができる。

具体的には、アイソタクチック、シンジオタクチック或いはエチレン等とのランダム或いはブロック共重合体等のポリプロピレン樹脂（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）等のポリエチレン樹脂やエチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレン-アクリル酸メチル共重合体（EMA）等の一般的なポリオレフィン系樹脂を用いることができる。

このうち、特にポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレンホモポリマー、エチレン含量2～60重量%プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量0.5～20重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体等があげられる。これらの重合体のメルトフローレートは0.1～100 g/10分であり、好ましくは0.5～50 g/10分の範囲にある。メルトフローレートが0.1 g/10分より小さくても100 g/10分より大きくても加工性に問題が生じる。

本発明で用いるエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分（B）は、（a）エチレン及び（b）アクリル酸エステルよりなるものである。（b）アクリル酸エステルにはメタクリル酸エステルも含まれるが、これらは炭素数1～8のアルコールよりなるエステルである。具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が例示され、これらは1種でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明で用いるエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分（B）における、（a）エチレンと（b）アクリル

酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの割合は、モル比で50～85：50～15、好ましくは58～80：42～20である。

(b) アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの含有率が50モル％を越えると脆化点が高くなるのでエラストマーとして低温での使用が困難となる。また、15モル％未満であると、共重合体のエラストマーとしての十分な弾性が得られない。

エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分(B)中のエポキシ基の含有量は(a)と(b)のモル数の和に対して0.05～5モル％であり、好ましくは0.1～3モル％である。

なお、上記の成分(B)は1種または2種以上を合わせて用いてもよい。

エポキシ基を架橋部位とする場合は架橋剤としてポリカルボン酸等が用いられるが、過酸化物を用いてゴム成分を動的架橋させてなる場合には成分(B)のエポキシ基は樹脂成分または後に詳述する相溶化剤と反応し、相溶化に寄与し、成分(B)、および他の成分のエチレン部位が過酸化物と反応して架橋部位として機能する。

本発明において用いられるアクリロニトリルブタジエンゴムはアクリロニトリルとブタジエンの共重合体系合成ゴムである。アクリロニトリル量は、一般に共重合体樹脂中15～53重量％で生産されているがアクリロニトリル量が増大すると耐寒性が低下することから、本発明においてはアクリロニトリル量25重量％～35重量％(中ニトリル～中高ニトリル)の範囲のアクリロニトリルブタジエンゴムが好ましく用いることができる。

さらにアクリロニトリル、ブタジエンの組み合わせに第3のモノマーを加えた多元共重合体も用いることができる。例えば、側鎖にカルボン酸を導入したカルボキシル化ニトリルゴムや、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等多官能モノマーを

導入して、自己架橋型のタイプも使用できる。

また、ブタジエンの一部をイソプレンに代替したものもある。

本発明においてゴム成分はエポキシ基含有エチレンーアクリル酸エステル共重合体ゴム成分（B）及びアクリロニトリルーブタジエンゴム成分（D）からなるが、これらゴム成分は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物中で分散相となる。成分（B）および（D）の分散の態様としては、それぞれの粘度および相溶性の関係から①両者が独立してドメインになる、②成分（D）が（B）に包まれた状態でドメインになる、③成分（B）が（D）に包まれた状態でドメインになる、の3態様が挙げられる。このうち、耐熱性、耐候性、耐油性、低温物性の点から②アクリロニトリルーブタジエンゴム成分（D）がエポキシ基含有エチレンーアクリル酸エステル共重合体ゴム成分（B）に包まれた状態でドメインになっているのが好ましい。

本発明の樹脂成分（A）とゴム成分（B）および（D）は本来非相溶であるが、相溶性を高めたい場合は、酸変性ポリオレフィン樹脂（C）を添加してもよい。本発明で用いる酸変性ポリオレフィン樹脂（C）は、前記のポリオレフィン樹脂を無水マレイン酸、フマル酸等で変性したものであり、特にマレイン酸変性ポリプロピレン樹脂が好ましい。本発明において成分（C）は相溶化剤として機能する。

本発明の相溶化剤（C）は、ゴム成分である成分（B）のエポキシ基と反応し、グラフトまたはブロックポリマーを形成する。これによりゴム成分の界面張力を下げ、樹脂成分と混ざりやすくする。

成分（A）、（B）、（C）および（D）の配合量（重量比）は、 $(A) + (B) + (C) + (D) = 100$ 重量部として、 $\{ (A) + (C) \} / \{ (B) + (D) \} = 70/30 \sim 20/80$ であり、好ましくは

、 $[(A) + (C)] / [(B) + (D)] = 50/50 \sim 20/80$ 、特に好ましくは $40/60 \sim 25/75$ である。この範囲で配合することにより物性バランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

また、成分(A) + (C)に対して成分(C)の割合は、0重量%であってもよいが、1～50重量%が好ましく、1～30重量%であるのがより好ましい。樹脂成分(A)とゴム成分(B)および(D)を十分相溶させることができるからである。

ゴム成分中の(B)および(D)の重量比は $(B) / (D) = 10/90 \sim 90/10$ 、好ましくは $(B) / (D) = 20/80 \sim 30/70$ 、特に好ましくは、 $(B) / (D) = 30/70 \sim 50/50$ である。得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱老化性、耐候性、低温物性、耐油性のバランスをとるためである。

さらにアクリロニトリル-ブタジエンゴム成分(D)をエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分(B)に包まれた状態でドメインとして本発明の熱可塑性エラストマー組成物中に分散させるには、連続相であるマトリックス樹脂(成分(A)および(C))とゴム分散相(成分(B)および(D))及びゴム相中のエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分(B)とアクリロニトリル-ブタジエンゴム成分(D)の体積率(ϕ)と粘度(η)が以下の関係を満たすようにする。

$$(\phi_{B+C} / \phi_{A+D}) / (\eta_{A+D} / \eta_{B+C}) < 1$$

かつ

$$(\phi_C / \phi_B) / (\eta_B / \eta_C) < 1$$

ここで

ϕ_{B+D} : 成分(B)、成分(D)混合物の体積分率

ϕ_{A+C} : 成分(A)、成分(C)混合物の体積分率

η_{A+C} : 混練温度、剪断速度条件における成分 (A)、成分 (C)
) 混合物の溶融粘度

η_{B+C} : 混練温度、剪断速度条件における成分 (B)、成分 (D)
) 混合物の溶融粘度

である。

体積率とは全体の体積を 1 とした場合の、ある相の全体の体積に占める割合を体積分率で示したものであり、 $\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D = \phi_{B+D} + \phi_{A+C} = 1$ である。粘度はキャピラリ・レオメータにより測定される粘度であり、樹脂相の粘度 (η_{A+C})、ゴム相の粘度 (η_{B+D}) はそれぞれ成分 (A) と (C)、また成分 (B) と (D) が均質に混合されて組成物となったときの粘度を示す。なお、体積、粘度は混練時の温度で規定される。

本発明において用いられる架橋剤としては特に制限はなく NBR(D)、EMA(B) に通常用いられる架橋剤を使用すればよい。NBRの架橋剤として、例えば、イオウ系架橋剤としては粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が例示される。その添加量は例えば、エラストマー 100重量部に対して 0.5~4 重量部程度を用いればよい。

また、有機過酸化物系の架橋剤としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が例示され、例えば、エラストマー 100重量部に対しては 1~15重量部程度を用いればよい。

さらに、フェノール樹脂系の架橋剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロプレン等のハロゲンドナー

とアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示され、例えばエラストマー 100重量部に対して 1～20重量部程度を用いればよい。

その他として、亜鉛華（5重量部程度）、酸化マグネシウム（4重量部程度）、リサーチ（10～20重量部程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（2～10重量部程度）、メチレンジアニリン（0.2～10重量部程度）が例示される。

また、必要に応じて、架橋促進剤を添加してもよい。架橋促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な架橋促進剤を、例えば 0.5～2重量部程度用いればよい。

具体的には、アルデヒド・アンモニア系架橋促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；

グアニジン系架橋促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；

チアゾール系架橋促進剤としては、ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩 2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール等が；

スルフェンアミド系架橋促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアミド（CBS）、N-オキシジエチレンベンゾチアゾリル-2-スルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、2-（チモルポリニルジチオ）ベンゾチアゾール等が；

チウラム系架橋促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド（TMTD）、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメ

チルチウラムモノサルファイド (TMTM)、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等が；

ジチオ酸塩系架橋促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-*n*-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ピペコリンピペコリルジチオカーバメート等が；

チオウレア系架橋促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。

また、架橋促進助剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華（5重量部程度）、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2～4重量部程度）等を用いればよい。

また、エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴム成分（B）用としては、有機過酸化物、有機アンモニウム塩類、ジチオカルバミン酸塩類、ポリアミン酸、フェノール樹脂類、有機カルボン酸類等が挙げられ、中でも、アクリロニトリル-ブタジエンゴム成分（D）とエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成分（B）の両方を効率よく共架橋できる有機過酸化物を使用するのが好ましい。

本発明で架橋剤として用いる過酸化物としては有機過酸化物が好ましく、1分半減期（半減期が1分間）を得るための分解温度が150℃以上のものを用いる。具体的には、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロドデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソブ

ロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。1分半減期を得るための分解温度が150℃未満の有機過酸化物を用いるとポリオレフィンが分解してしまうため、ゴムの架橋が十分でない。

さらに、本発明の組成物には必要に応じて通常の架橋促進剤、補強材、可塑剤、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加してもよい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂とゴム組成物とを混練しながらゴムの架橋を進行させる、いわば、動的に架橋を進行させる動的架橋により製造される熱可塑性エラストマー組

成物である。このような製法を利用することにより、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも一部が連続相となる熱可塑性樹脂層に少なくとも一部が不連続相となる架橋ゴム相が微細に分散した状態となるため、得られた熱可塑性エラストマー組成物は架橋ゴムと同様の挙動を示し、かつ、少なくとも連続相が熱可塑性樹脂相であるため、その成形加工に際しては、熱可塑性樹脂に準じた加工が可能である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造において、成分（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）および（Ｄ）の混練に使用する機械には特に限定はないが、スクリー押出機、ニーダ、バンバリミキサー、２軸混練押出機等が例示される。なかでも成分（Ａ）（樹脂成分）、成分（Ｂ）および（Ｄ）（ゴム組成物）ならびに成分（Ｃ）（相溶化剤）の混練、さらに成分（Ｂ）および（Ｄ）の動的架橋を考慮すると、２軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、２種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

以下、通常行われる２軸混練押出機による混練に基づいて、製造方法の一例をより具体的に例示する。

まず、２軸混練押出機の第１の投入口より、ペレット状に成形した成分（Ａ），（Ｃ）を投入し、２軸スクリーによって混合して加熱・溶融する。

一方、成分（Ｂ）および（Ｄ）はバンバリミキサー等のゴム用混練機を用い、必要に応じて補強剤、可塑剤、老化防止剤、加工助剤等を添加して混練した後、架橋系を含まない、いわゆるマスターバッチとし、ゴム用ペレタイザーでペレット化して調製しておく。成分（Ｂ）および（Ｄ）は別個にペレット化してもよいが、成分（Ｂ）が成分（Ｄ）を包むようにするには予め成分（Ｂ）および（Ｄ）を共に混練しペレット化しておくのが好ましい。

前述のように、成分（A）を2軸混練押出機で加熱・溶融した後、このようにあらかじめペレット化した成分（B）および（D）を2軸混練押出機の第2の投入口より投入し、成分（A）中に成分（B）および（D）を分散させる。

この後、2軸混練押出機の第3（第4）の投入口より架橋剤あるいはさらに架橋助剤を投入し、混練下に、成分（B）および（D）を架橋（動的に架橋）させる。

架橋をこのようにして行うことにより、成分（B）および（D）を成分（A）に十分に分散させた状態で、しかも成分（B）および（D）が十分に微細な状態のまま架橋が行え、連続相（マトリックス）をなす成分（A）中に、分散相（ドメイン）として成分（B）および（D）が安定に分散してなる熱可塑性エラストマー組成物が調製される。このような熱可塑性エラストマー組成物において、分散相である架橋ゴム組成物（成分（B）もしくは（D）単独、又は成分（B）と（D）を含む粒子）の粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、さらに、 $10\sim 1\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、本発明の組成物に補強材、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加する場合は、ゴム成分（B）および（D）への配合剤は上記混練中に添加してもよいが、架橋剤以外の配合剤は上記混練の前に予め混合しておくのがよい。樹脂成分（A）への配合剤は、上記混練の前に予め混合しておいてもよく、また、上記混練中に添加してもよい。

成分（A）、成分（B）、成分（C）および成分（D）の溶融混練の条件としては、混練温度は、例えば $150\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、特に、 $150\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、混練時の剪断速度は、 $500\sim 7000\text{秒}^{-1}$ 、特に、 $500\sim 2000\text{秒}^{-1}$ であるのが好ましい。

溶融混練全体の時間は、30秒～10分、架橋剤を添加した後の架橋

時間は、15秒～5分であるのが好ましい。

このようにして得られた本発明の熱可塑性エラストマー組成物は柔軟性、耐熱性、耐油性、低温物性に優れている。このような本発明の熱可塑性エラストマー組成物の用途は特に限定されないが、耐油性、耐熱性を必要とする場合に好適に用いられる。例えば、耐油性ホースや、耐油性、耐熱性を必要とする自動車、建機のエンジン回りの部品等に好適に用いられる。

本発明の第2の態様であるホースについて、添付の図面に記載の1実施態様例に基づいて説明する。図2は、本発明のホースの各層を切り欠いて示す斜視図である。ホースは、内管2、補強層4、および外管6を有し、補強層と内管との層間、補強層と外管との層間にそれぞれ接着層3, 5を有する。本発明のホースの内管2は本発明の熱可塑性エラストマー組成物を含有することを特徴とする。

本発明のホースにおいて、その接着層には、マレイン酸変性ポリオレフィン、特にマレイン酸変性プロピレン、マレイン酸変性ポリエチレン等を用いることができる。

本発明のホースにおいて、外管、または内管が複数層から成る場合に、そのいずれかの層に本発明の熱可塑性エラストマー組成物を使用する場合の他の層に使用することができる物質としては、NBR, IIR, EPDM等の加硫ゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィンエラストマー、PP/EPDM系熱可塑性エラストマー組成物等の熱可塑性エラストマー組成物が挙げられる。このうち、加硫ゴムは加硫工程が必要なため作業工程上メリットが少ない。熱可塑性エラストマー組成物の中では柔軟性に優れたPP/EPDM系熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

本発明のホースは、少なくとも内管と補強層と外管とを有するホースであって、各層間は接着層で接合されていてもよい。内管、外

管は、それぞれ一層でも多層で形成されてもよく、補強層は一層でも多層でもよい。

本発明のホースにおいて、その補強層は、特に限定されない。ブレード状で形成されたものでもスパイラル状で形成されたものでもいずれでもよい。また、用いる材料は糸でもワイヤでもよい。補強糸としては、ビニロン繊維、レーヨン繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、芳香族ポリアミド繊維等で製造された糸が例示される。前記繊維について、より具体的に述べると、ポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート（東レ社製：テトロン）が例示され、一般に好適に使用されている。ナイロン繊維としては、ナイロン6、ナイロン66（旭化成社製：レオナ）等が例示される。また、補強用ワイヤとしては、硬鋼線が例示され、さらに具体的には、防錆および接着性付与のために真鍮又は亜鉛等のメッキを施された鋼線が例示される。補強層と内管および外管との接着を高周波誘導加熱接着にて行なう場合は、補強層にはワイヤを使用する必要がある。

次に、本発明のホースの製造方法を、添付の図面に記載の1実施態様例に基づいて説明する。図3は、本発明のホースの1例としての製造工程の概略を示す概略図である。

本発明のホースは例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、図3に示すように、予め離型剤を塗布したマンドレル7上に、内管材用押出機8から内管用の熱可塑性エラストマー組成物を、その上に、接着剤用押出機9から接着層を、同時に2層押出して、内管成形用ダイス10内でチューブ状に成形を行って、内管11を形成する。このとき、内管を予め押出した後、接着層を内管の上に押出成形してもよい。

次に、内管11と接着層の上に補強層成形機12を用いて補強層13を

形成するが、補強層13は、補強糸または補強用ワイヤ等を複数本引きそろえてスパイラル状あるいはブレード状に編み組みし形成される。

次に、補強層13を形成し終えたホースに、高周波誘導加熱装置14で高周波を印加し、補強層13に 0.1～5 秒間、局部加熱を施す。この時、補強層13が 100～350 ℃に加熱されると、接着層がマレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂等の場合は該接着層が溶融され、十分接合させることが可能となる。

尚、補強材のワイヤの加熱は、高周波炉を用いた誘導加熱の他、熱風加熱、赤外線加熱でも行うことができる。加熱処理すると、接着層とワイヤが十分に接合しホースの耐久性が向上する。中でも特に、高周波誘導加熱を行うと、ワイヤと接触している接着層表面だけを部分溶融することができ補強層13と接着層とを物理的、化学的に強固に接着させられるとともに、材料の劣化も少ない。さらに、加熱による溶融が瞬時に行われるので作業効率も高いというメリットが得られる。

最後に、十分に加熱された補強層13の上に、内管同様に、接着剤用押出機16から接着層を、その上に、外管材用押出機17から外管用の熱可塑性エラストマー組成物を同時に2層押出して、外管成形用ダイス15内でホース状に成形を行って、外管18を形成する。外管成形時に、まず接着層を押出した後、外管用の熱可塑性エラストマー組成物を押出し、外管18を形成してもよい。また、図2においては、補強層13の高周波誘導加熱は、外管18を形成する前に行っているが、外管18を被覆した後に行っても、同様に、外管18と接着層の間は強固に接着される。

このようにしてホースを形成した後にマンドレル7を除去することにより所望のホースが得られる。

上述の製造方法を用いることにより、通常のゴムホース等のホースのように後加硫工程が不必要なので、製造工程が簡略化でき、ゴムホースの製造より簡便である。また、後加硫工程が不必要なので加熱時の熱による収縮変形等がなく、ホースの寸法が維持しやすい。

さらに、補強層形成後、もしくは外管形成後、接着層の加熱を行うが、高周波誘導加熱を選択することにより、赤外線加熱、熱風加熱等の加熱方法に較べて、熱をワイヤ表面ではじいたり、失うことなく、接着層を加熱することができ、作業性がよい。また、接着層の加熱も均一にできる。但し、高周波誘導加熱方式の使用は補強層としてワイヤを使用している場合に限られる。補強層が有機繊維である場合には、補強層と内管及び外管との間にイソシアネート系、フェノール樹脂系、エポキシ系等の接着剤を配しておけば誘導加熱などの特別な加熱処理をせずに外管押出時の熱で、十分な接着力を出すことができる。

このようにして得られた本発明のホースは、少なくとも内管に本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いるため耐熱老化性、耐油性、低温物性に優れる。

以下本発明の第3の態様についてさらに詳細に説明する。

本発明のホースは、少なくとも内管と補強層と外管とを有するホースであって、各層間は接着層で接合される。内管、外管は、それぞれ一層でも多層で形成されていてもよく、補強層は一層でも多層でもよい。

本発明のホースについて、添付の図面に記載の1実施態様例に基づいて説明する。図2は、本発明のホースの各層を切り欠いて示す説明用正面図である。ホースは、内管2、補強層4、および外管6を有し、補強層と内管との層間、補強層と外管との層間にそれぞれ

接着層 3, 5 を有する。本発明のホースの内管 2 と外管 6 は、熱可塑性樹脂の中に少なくともその一部が架橋されたエラストマー成分が分散してなる熱可塑性エラストマー組成物を含有し、補強層 4 はグラスメッキワイヤを編み組みしてなり、内管および外管と補強層との層間の接着層 5, 6 は、マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂を含有する。

内管 2、外管 6 に含有される熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂マトリックス相にエラストマー成分を分散させたエラストマー成分の少なくとも一部が架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物であれば特に限定されない。

上記熱可塑性樹脂マトリックス相として用いられる熱可塑性樹脂としては、各種の熱可塑性樹脂またはその組成物が利用可能である。すなわち、単独の熱可塑性樹脂あるいは組成物であっても、あるいは、それらの混合物からなる組成物であってもよい。

具体的には、ポリオレフィン系樹脂（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体樹脂）、ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン 6（N 6）、ナイロン 66（N 66）、ナイロン 46（N 46）、ナイロン 11（N 11）、ナイロン 12（N 12）、ナイロン 610（N 610）、ナイロン 612（N 612）、ナイロン 6 / 66 共重合体（N 6 / 66）、ナイロン 6 / 66 / 610 共重合体（N 6 / 66 / 610）、ナイロン MXD6（MXD6）、ナイロン 6 T、ナイロン 6 / 6 T 共重合体、ナイロン 66 / PP 共重合体、ナイロン 66 / PPS 共重合体）、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET / PEI 共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリ

エステル、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸／ポリブチレートテ
レフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル)、ポリニトリル
系樹脂(例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリロ
ニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体(AS)、メタクリロ
ニトリル／スチレン共重合体、メタクリロニトリル／スチレン／ブ
タジエン共重合体)、ポリメタクリレート系樹脂(例えば、ポリメ
タクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル)、ポリビニ
ル系樹脂(例えば、酢酸ビニル(EVA)、ポリビニルアルコール(PVA
)、ビニルアルコール／エチレン共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニ
リデン(PVDC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル／塩化ビニリ
デン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体)、
セルロース系樹脂(例えば、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース
)、フッ素系樹脂(例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ
フッ化ビニル(PVF)、ポリクロロフルオロエチレン(PCTFE)、テト
ラフルオロエチレン／エチレン共重合体(ETFE))、イミド系樹脂(
例えば、芳香族ポリイミド(PI))、熱可塑性エラストマー(例えば
、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエス
テル系エラストマー、ウレタン系エラストマー)などを挙げるこ
とができる。

上記熱可塑性樹脂マトリックス相に分散するエラストマー成分は
、少なくとも一部が架橋されたものである。

該エラストマー成分として利用されるものとしては、ジエン系ゴ
ムおよびその水添物(例えば、NR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR
、BR(高シスBRおよび低シスBR)、NBR、水素化NBR、水素化SBR)
、オレフィン系ゴム(例えば、エチレンプロピレンゴム(EPDM、EPM
)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム(M-EPM)、IIR、イ
ソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリ

ルゴム (ACM)、含ハロゲンゴム (例えば、Br-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物 (Br-IPMS)、CR、ヒドリンゴム (CHR)、クロスルホン化ポリエチレン (CSM)、塩素化ポリエチレン (CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン (M-CM)、シリコンゴム (例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム)、含イオウゴム (例えば、ポリスルフィドゴム)、フッ素ゴム (例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム)、熱可塑性エラストマー (例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー) が挙げられる。

特に、EPM系ゴムやEPDM系ゴム (あるいはこれらを含むゴム組成物) 等のオレフィン系ゴム (組成物) が、後述する本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法による混練加工時や、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いた押出成型や射出成型等の成型加工時における良好な熱安定性等の理由で好適に利用される。

中でも特に、エチレンおよびプロピレン、あるいはさらに若干のジシクロペンタジエン、エチリデンノルボーネン、1,4-ヘキサジエン等の若干のジエン成分を有する2元または3元共重合体であるEPMおよび/またはEPDM、さらにこれらEPMおよび/またはEPDMを無水マレイン酸等で変性してなるマレイン酸変性EPMおよび/またはEPDMは好適に利用可能である。具体的には、三井石油化学社製の三井EPT4070等の市販品を用いることができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物中のエラストマー成分は、少なくともその一部が架橋されているものである。エラストマー成

分を架橋する方法は、特に限定されず、従来公知の方法によればよいが、例えば、熱可塑性樹脂成分と架橋剤を含まないエラストマー成分とを2軸混練押出機等で熔融混練し、熱可塑性樹脂マトリックス相中にエラストマー成分を分散相（ドメイン）として分散させながら、エラストマー成分を架橋させる架橋剤を添加し、混練中に動的に架橋させることにより形成することができる。また、動的な架橋としては、上記方法の他に、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の架橋剤を用いて温度 150～300℃で架橋させることもできる。

架橋剤の種類や動的な架橋条件（温度、時間）等は、エラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定はない。

架橋剤としては、上記のものを用いることができるが、より詳細には、イオウ系架橋剤としては粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が例示される。その添加量は例えば、エラストマー 100重量部に対して 0.5～4重量部程度を用いればよい。

また、有機過酸化物系の架橋剤としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が例示され、例えば、エラストマー 100重量部に対しては 1～15重量部程度を用いればよい。

さらに、フェノール樹脂系の架橋剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロプレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示され、例えばエラストマー 100重量部に対して 1～20重量部程度を用いれ

ばよい。

その他として、亜鉛華（5重量部程度）、酸化マグネシウム（4重量部程度）、リサージ（10～20重量部程度）、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン（2～10重量部程度）、メチレンジアニリン（0.2～10重量部程度）が例示される。

また、必要に応じて、架橋促進剤を添加してもよい。架橋促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な架橋促進剤を、例えば 0.5～2重量部程度用いればよい。

具体的には、アルデヒド・アンモニア系架橋促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；

グアニジン系架橋促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；

チアゾール系架橋促進剤としては、ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩 2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール等が；

スルフェンアミド系架橋促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアמיד（CBS）、N-オキシジエチレンベンゾチアゾリル-2-スルフェンアמיד、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアמיד、2-（チモルポリニルジチオ）ベンゾチアゾール等が；

チウラム系架橋促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド（TMTD）、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド（TMTM）、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等が；

ジチオ酸塩系架橋促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ピペコリンピペコリルジチオカーバメート等が；

チオウレア系架橋促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。

また、架橋促進助剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華（5重量部程度）、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらのZn塩（2～4重量部程度）等を用いればよい。

エラストマー成分には、これ以外にも、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料や染料等の着色剤、他の可塑剤、カーボンブラックやシリカ等の補強剤が必要に応じて含まれていてもよい。

尚、熱可塑性樹脂成分やエラストマー成分への各種配合剤（架橋剤は除く）は、熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分の混練中に添加してもよいし、混練前に予め混合しておいてもよい。

熱可塑性エラストマー組成物の熱可塑性樹脂マトリックス相を形成する熱可塑性樹脂成分と、エラストマー成分との割合には、特に制限はないが、好ましくは熱可塑性樹脂の重量に対して、エラストマー成分が10～90重量％である。熱可塑性樹脂の配合量が多いと、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下してくる。逆に少なすぎると、熱可塑性エラストマー組成物の溶融流動性が低下し、成形加工が困難となり更に過度に少ない場合には、連続相としてこの熱可塑性樹脂成分が、分散相（ドメイン）としてのエラストマー成分を物理的に包みきれず、混練が困難となる傾向がある。

熱可塑性エラストマー組成物には、一般にプロセス油もしくはエクステンダー油とよばれる石油系軟化剤、可塑剤を添加してもよい。石油系軟化剤は、使用するポリマーの加工時の粘度低減、架橋後もしくは加工後製品の硬度低減、又は高温、低温特性等の物理特性制御に使用される。石油系軟化剤は、重質油の精製によって得られ、含有する成分の違いにより、アルキルアロマチック系油、アルキルナフテニック系油、パラフィン系油に大別され、使用するポリマーとの相溶性との関係で適宜熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分の種類により、これらの又はこれらの混合物で適するものを使用すればよい。

また、上記プロセス油の一態様として、一般に、ゴム及び熱可塑性樹脂に使用されている可塑剤として高沸点のエステル類又は化学構造が使用するポリマーと類似する液状化合物が好適に使用される。

これらの可塑剤は、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジオクチルアジペート(DOA)等の所謂フタル酸エステル系可塑剤か；また、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステル等のエポキシ系の可塑剤か；また、塩素化脂肪酸エステル、塩素化パラフィン等の塩素化系可塑剤か；また、トリクレジルフォスフェート(TCP)、トリーβ-クロロエチルホスフェート(TCEP)等のリン酸系可塑剤；ジオクチルアジペート(DOA)、ジデシルアジペート(DDA)等のアジピン酸系可塑剤、ジブチルセバケート(DBS)等のセバチン酸系可塑剤；ジオクチルアゼレート(DOZ)等のアゼライン酸系可塑剤；トリエチル・シトレート(TEC)等のクエン酸系可塑剤；ポリプロピレン・アジペート(PPA)等のポリエチレン系可塑剤が各々または、ブレンドされた状態で、好適に使用できる。

耐熱性を有する可塑剤、軟化剤であれば特に限定されないが、好ましくは JIS K6220に示す、加熱減量が $100^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間で 1 % 以下の低揮発性可塑剤、軟化剤が良好な熱時特性を示すものとして好ましい。かかる特性を示す軟化剤、可塑剤としては、上記軟化剤、可塑剤の組成で、前記加熱減量を満足するものであればいずれでもよいが、特に好ましくは、高沸点アロマ系軟化剤、パラフィン系軟化剤、ナフテン系軟化剤及び、DIDP, DTDP等のフタル酸系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤及びTCEP等のリン酸系可塑剤が好適に使用し得る。

上記プロセス油は、熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分の和 100重量部に対して 5 ~ 100 重量部、好ましくは 5 ~ 80重量部、添加することができる。5 重量部未満であると十分な柔軟性が得られず、100重量部より多いと熱可塑性樹脂成分、エラストマー成分との混合が困難になる。

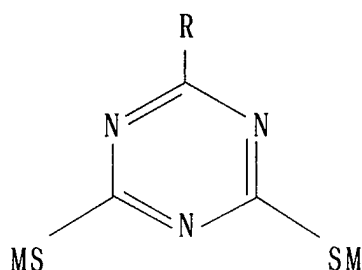
上記構成以外にも、例えば、本発明の熱可塑性エラストマー組成物において熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分の相溶性が異なる場合には相溶化剤を用いて両者を相溶化してもよい。系に相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分との界面張力が低下し、その結果エラストマー分散相の粒子が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては一般に熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂成分またはエラストマー成分と反応可能なエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造を採るものとすることができる。これらは混合される熱可塑性樹脂成分またはエラストマー成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものにはスチレン・エチレン・ブチレ

ンブロック共重合体（SEBS）およびそのマレイン酸変成物、EPM、EPDMのマレイン酸変成物、EPDM・スチレンまたはEPDM・アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変成物、スチレン／マレイン酸共重合体、反応性フェノキシ樹脂等を挙げることができる。

熱可塑性エラストマー組成物は、これ以外にも、加硫促進剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料や染料等の着色剤、他の可塑剤、カーボンブラックやシリカ等の補強剤及び加工助剤を必要に応じて添加・混練してもよい。

本発明のホースにおける補強層は、ブラスメッキワイヤが用いられる。ブラスメッキワイヤは、例えば、ブレード状、スパイラル状に編み組みされて形成することができる。

補強層のブラスメッキワイヤは、下記式により表される含硫黄トリアジン化合物により処理されているのが好ましい。



式中、Rは、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-NHR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 R' はH、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、またはシクロアルキル基、MはH, Na, Li, K, $1/2$ Mg, $1/2$ Ba, $1/2$ Ca、脂肪族1級、2級もしくは3級アミン、第4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩を表す。

具体的には、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・ジエタノールアミン、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2

、 4 - ジチオール、 6 - ジブチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジチオール・モノエチレンジアミン、 6 - ジブチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジチオール・モノエタノールアミン等を挙げることができる。

ブラスメッキワイヤの表面が上記含硫黄トリアジン化合物で処理されていると、ワイヤの耐食性、およびエラストマー組成物に対する接着性が改善される。ブラスメッキワイヤの表面を上記含硫黄トリアジン化合物で処理する方法（以下、トリアジン処理と記す）は、特に限定されず、特公平 7 - 122225 号公報等に関示される従来公知の方法によればよい。例えば、含硫黄トリアジン化合物を含有する潤滑剤中でワイヤを伸線する方法、含硫黄トリアジン化合物の溶液にワイヤと対向電極とを浸漬し両者の間に電圧を印加する方法等が挙げられる。

本発明のホースは、補強層と内管との層間、および、補強層と外管との層間に、マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を含有する接着層を有する。また、ホース耐久性の向上のために、補強層が複数ある場合には、補強層間の少なくとも 1 層に本発明のマレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を含有する接着層を設けてもよい。

ここで、変性されるポリオレフィン樹脂としては、例えばアイソタクチック、シンジオタクチックあるいはエチレン等とのランダムあるいはブロック共重合体等のポリプロピレン樹脂（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）等のポリエチレン樹脂やエチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレン-アクリル酸メチル共重合体（EMA）等の一般的なポリオレフィン系樹脂を用いることができる。

これらのポリオレフィン樹脂をマレイン酸または無水マレイン酸で変性する方法は特に限定されるものではなく、従来から公知の方法で行うことができるが、例えば、マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂は、単軸押出機または二軸混練押出機を用い、ポリプロピレンにマレイン酸、または、さらに無水マレイン酸、過酸化物を加えて混練し、グラフト化反応を行うことで得ることができる。マレイン酸変性率は、好ましくはマレイン酸基換算で 0.1~10重量%とする。

本発明において好適な接着を得るには、190℃、荷重 2.16kgf、オリフィス径 1 mmおよび10分間の測定条件で測定したメルトインデックスが30 g / 10分以下のポリエチレン樹脂のマレイン酸変性樹脂であるのが好ましく、メルトインデックスが20~0.5 / 10分であるのがさらに好ましい。

本発明の接着層として、マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂に加えて、エポキシ変性ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂をブレンドした樹脂を用いることもでき、ブレンド樹脂の重量比はマレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂としての効果が損なわれない範囲内で適宜決めることができる。

次に、本発明のホースの製造方法を、添付の図面に記載の1実施態様例に基づいて説明する。図3は、本発明のホースの製造工程の概略を示す概略図である。

本発明のホースは例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、図2に示すように、予め離型剤を塗布したマンドレル7上に、内管材用押出機8から内管用の熱可塑性エラストマー組成物を、その上に、接着剤用押出機9から接着層を、同時に2層押出して、内管成形用ダイス10内でチューブ状に成形を行って、内管11を形成する。このとき、内管を予め押出した後、接着層を内管の

上に押出成形してもよい。

次に、内管11と接着層の上に補強層成形機12を用いて補強層13を形成するが、補強層13は、ブラスメッキワイヤを複数本引きそろえてスパイラル状あるいはブレード状に編み組みし形成される。ブラスメッキワイヤは、編み組みする前に含硫黄トリアジン化合物で処理するのが好ましい。このトリアジン処理を行うと、ワイヤの耐食性、ワイヤのエラストマー組成物に対する接着性がさらに高くなる。

次に、補強層13を形成し終えたホースに、高周波誘導加熱装置14で高周波を印加し、補強層13の補強用のワイヤに 0.1～5 秒間、局部加熱を施す。この時、ブラスメッキワイヤよりなる補強層13は 100～350 ℃に加熱され接着層を溶融させて、十分接合させることが可能となる。

尚、補強材のワイヤの加熱は、高周波炉を用いた誘導加熱の他、熱風加熱、赤外線加熱でも行うことができる。加熱処理すると、接着層とワイヤが十分に接合しホースの耐久性が向上する。中でも特に、高周波誘導加熱を行うと、ワイヤと接触している接着層表面だけを部分溶融することができ補強層13と接着層とを物理的、化学的に強固に接着させられるとともに、材料の劣化も少ない。さらに、加熱による溶融が瞬時に行われるので作業効率も高いというメリットが得られる。

最後に、十分に加熱された補強層13の上に、内管同様に、接着剤用押出機16から接着層を、その上に、外管材用押出機17から外管用の熱可塑性エラストマー組成物を同時に2層押出して、外管成形用ダイス15内でホース状に成形を行って、外管18を形成する。外管成形時に、まず接着層を押出した後、外管用の熱可塑性エラストマー組成物を押出し、外管18を形成してもよい。また、図2においては

、ブラスメッキワイヤ補強層13の高周波誘導加熱は、外管18を形成する前に行っているが、外管18を被覆した後に行っても、同様に、外管18と接着層の間は強固に接着される。

このようにしてホースを形成した後にマンドレル7を除去することにより所望のホースが得られる。

上述の製造方法で得られる本発明のホースは、以下の特性を持つ。

本発明のホースの製造方法においては、通常のゴムホース等のホースのように後加硫工程が不必要なので、製造工程が簡略化でき、ゴムホースの製造より簡略である。後加硫工程が不必要なので加熱時の熱による収縮変形等がなく、ホースの寸法が維持しやすい。

内管、外管には、プラスチックではなく、柔軟な熱可塑性エラストマー組成物を用いているので、硬いワイヤブレードを補強層として用いても柔軟なホースとなる。

接着層にマレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を用いるので、内管、外管と補強層との接合が強固であり、耐久性に優れる。

補強層に、従来用いられていた垂鉛メッキワイヤより強度の高いブラスメッキワイヤを用いることにより、ホースの耐久性が向上する。さらに、ブラスメッキワイヤを含硫黄トリアジン化合物で表面処理することにより、ワイヤの耐蝕性、およびワイヤの内管、外管に対する接着性、ホースの耐久性がさらに向上する。

補強層形成後、もしくは外管形成後、接着層の加熱を行うが、高周波誘導加熱を選択することにより、赤外線加熱、熱風加熱等の加熱方法に較べて、熱をワイヤ表面ではじいたり、失うことなく、接着層を加熱することができ、作業性がよい。また、接着層の加熱も均一にできる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するするものでないことはいうまでもない。

実施例 I - 1 ~ I - 6、比較例 I - 1 ~ I - 2

樹脂成分、ゴム成分、相溶化剤および架橋剤を始めとする各種配合剤を用い、以下のようにして、下記表 I - 1 に示される各種のエラストマー組成物を作成した。

エラストマー組成物製造方法

まず、ゴム成分および架橋剤以外の配合剤を、密閉式のゴム用バンバリミキサーに投入して混練してから、ゴム用ペレタイザーでペレット状にした。

次いで、樹脂成分、前記ペレット状のゴム成分、および相溶化剤を 2 軸混練押出機に投入し、混練した後、さらに架橋剤を連続的に投入することにより樹脂成分および相溶化剤からなるマトリックス中にドメインとして分散しているゴム成分を動的に架橋した。

混練条件は、混練温度 180℃、剪断速度 1000 秒⁻¹であった。動的架橋終了後、2 軸混練押出機から連続的にストランド状に排出し、水冷後、カッターで長さ約 3 mm（直径約 2 mm）に切断し、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

得られた各種熱可塑性エラストマー組成物について、JIS K6301 に準拠して、硬さ、引張強さ、伸び、および圧縮永久歪みを、またソックスレー抽出により架橋度を測定した。さらに、JIS K6301 に準拠して、空気加熱老化試験（120℃、336 時間）により熱老化を、浸せき試験（120℃、336 時間）により耐油劣化を測定した。結果を下記表 I - 1 に示す。表中配合成分の量は重量部で表す。

表 I - 1

	実 施 例						比較例	
	I- 1	I- 2	I- 3	I- 4	I- 5	I- 6	I- 1	I- 2
配 合 成 分								
エチレン・アクリル酸エステル共重合体-1	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	—
エチレン・アクリル酸エステル共重合体-2	—	—	—	—	—	—	—	60.0
ポリプロピレン (ホモポリマー)	28.0	28.0	—	14.0	28.0	28.0	40.0	28.0
ポリプロピレン (ブロックポリマー)	—	—	28.0	—	—	—	—	—
ポリプロピレン (P. E. R.)	—	—	—	14.0	—	—	—	—
マレイン酸変性ポリプロピレン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	—	12.0
可塑剤 (パラフィン系オイル)	—	6.0	6.0	6.0	6.0	—	—	—
架橋剤 (有機過酸化物)	3.6	3.6	3.6	3.6	1.8	0.5	3.6	3.6
老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物 性								
硬 さ	88	84	80	75	88	82	84	84
引張強さ (MPa)	8.6	8.1	8.0	7.5	8.1	4.5	8.2	8.1
伸 び (%)	320	400	440	550	430	250	110	100
圧縮永久ひずみ (%)	48	44	40	37	65	95	45	44
ゲル化率 (%)	92	88	95	95	86	13	88	90
熱老化								
引張強さ保持率 (%)	91.1	90.0	92.3	93.2	91.3	30.0	20.5	25.0
伸び保持率 (%)	77.3	80.5	82.3	70.1	73.2	25.1	11.0	11.0
耐油劣化								
引張強さ保持率 (%)	70.3	72.5	71.3	65.8	71.8	31.0	13.3	12.0
伸び保持率 (%)	68.2	70.0	67.0	63.2	65.0	21.0	10.0	10.0

式 I - 1 の注は下記のとおりである。

- ・エチレン-アクリル酸エステル共重合体 - I - 1 : エスプレン E
MA2752 (住友化学工業 (株) 製)、エポキシ基を含有している。
- ・エチレン-アクリル酸エステル共重合体 - I - 2 : エスプレン E
MA2152 (住友化学工業 (株) 製)、エポキシ基を含まない。
- ・ポリプロピレン (ホモポリマー) : RD121D ((株) トクヤマ製)
- ・ポリプロピレン (プロピレンとエチレンとのブロックポリマー)
: RD610 ((株) トクヤマ製)
- ・ポリプロピレン (P. E. R.) : M552E ((株) トクヤマ製)
- ・マレイン酸変性ポリプロピレン・アドマー QB540 (三井石油化学工
業 (株) 製)
- ・可塑剤 (パラフィン系オイル) : サンパー 2280 (日本サン石油 (株) 製)
- ・架橋剤 (有機過酸化物) : パーカドックス 14/40 (化薬アクゾ (株) 製)
- ・老化防止剤 : イルガノックス 1010 (日本チバガイギー (株) 製)

比較例 I - 1 はマレイン酸変性ポリプロピレンを用いていないため、相溶性が悪く、伸びが不十分である。比較例 I - 2 はエポキシ基を有しないエチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムを用いているため、相溶性が悪く、伸びが不十分である。

実施例 I - 7 ~ I - 9、比較例 I - 3、従来例 I - 1

ホースの作製

表 I - 2 に示すように内管用材料として、実施例 I - 2、I - 3、比較例 I - 1、及びアクリロニトリルブタジエンゴムをマンドレル上に押出し、次にブラスメッキワイヤ (直径 0.25mm) をブレード状に編組して補強層を形成した。その後、この上に PP/EPDM 系熱可塑性エラストマー (サントプレーン 101-73、AES 社)、及び実施

例 I - 2 材料、クロロプレンゴムからなる外管用材料を押出成形して、ホースを作成し、実施例 I - 7 ~ I - 9、比較例 I - 3、従来例 I - 1 とした。

実施例 I - 7 ~ I - 9、比較例 I - 3 については、内管と補強層、補強層と外管との接着剤としてマレイン酸変性ポリプロピレン（アドマー QB540（三井石油化学社製）を用いた。接着剤は内管および外管とともに、2 層押出しすることによって施した。

外管押出後、ホースは高周波炉を通して誘導加熱方式で内管／補強層、外管／補強層との接着処理を実施した。その際の条件は、高周波炉の 2 次電力は 15kw、加熱温度 180℃、ライン速度 5 m/min で行なった。

又、従来例 I - 1 については、成形後、150℃、20kg/cm² で 45 分間の加硫処理を実施した。

以上の方法で作製したホースは、内径 9 mm、内管及び外管の肉厚はそれぞれ、1.5mm、1.0mmであった。

表 I - 2

	実施例 I - 7	実施例 I - 8	実施例 I - 9	比較例 I - 3	従来例 I - 1
内 管	実施例 I - 2 材料	実施例 I - 2 材料	実施例 I - 3 材料	比較例 I - 1 材料	NBR ゴム
外 管	PP/EPDM系材料	実施例 I - 2 材料	PP/EPDM系材料	PP/EPDM系材料	CR ゴム
補 強 材	ブラスメッキワイヤ	ブラスメッキワイヤ	ブラスメッキワイヤ	ブラスメッキワイヤ	ブラスメッキワイヤ
接 着 剤	マレイン酸変性PP	マレイン酸変性PP	マレイン酸変性PP	マレイン酸変性PP	加硫 接 着
ホース耐久性 (インパルス試験)	○	○	○	17万回	○
ホース曲げ硬さ	101	102	100	108	100
作業工数	80	80	80	80	100

従来例 I - 1 で使用したアクリロニトリル・ブタジエンゴム及びクロロプレンゴムの配合を表 I - 3 に示す。

表 I - 3

	内管用 (NBR)	外管用 (CR)
NBR ¹⁾	1 0 0	—
CR ²⁾	—	1 0 0
GPF ³⁾	6 0	6 0
ステアリン酸 ⁴⁾	2	2
パラフィン系プロセス油 ⁵⁾	—	2 0
DOP ⁶⁾	2 0	—
ZnO ⁷⁾	3	4 . 5
イオウ ⁸⁾	2	—
TT ⁹⁾	1	—
NA22 ¹⁰⁾	—	1

- 1) ニポール1043 (日本ゼオン社製)
- 2) CRP-W(昭和電工デュポン社製)
- 3) シーストV (東海カーボン社製)
- 4) ビーズステアリン酸NY (日本油脂社製)
- 5) マシン油22 (昭和シェル石油社製)
- 6) ジー2-エチルヘキシルフタレート (チッソ石油化学社製)
- 7) 亜鉛華3号 (正同化学社製)
- 8) 粉末イオウ (軽井沢製練所製)
- 9) ノクセラーTT-P0 (大内新興化学社製)
- 10) サンミックス22-80E(三新化学社製)

ホースの物性

実施例 I - 7 ~ I - 9、比較例 I - 3、従来例 I - 1 のホースに

対し、以下の項目について評価を行った。結果は表 I - 2 に記載した。

(1) ホース耐久性

SAE J188タイプ 1 に準拠して、試験を実施した。油としてオートマルチ油（出光興産社製）を使用し、 100°C 、圧力 $140\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件でくり返し、衝撃圧力を加え、ホースに異常が発生した時点で中止し、衝撃回数を表 I - 2 に示した。また、100万回の衝撃回数後、異常の生じなかったものについては試験を中断し、○とした。

(2) ホース曲げ硬さ

所定の半径を有する円弧に沿ってホースを曲げ、曲げ力を測定した。曲げ半径は、ホース外径の10倍（10D）から測定し始め、3倍まで順次曲げ力を測定した（ $n = 2$ ）。

この結果得られた曲げ力と曲げ半径との関係をプロットした曲線より、規定の半径（4倍）の時の数値を読み取る方法をとった。

データは、従来例 I - 1 で作製したホースの値を 100として、実施例、比較例のホースが同様に変形する荷重を相対値として表した。

・作業工数

従来例 I - 1 のホースを製造する工数を 100として、実施例、比較例のホースの製造工数をその相対値として表した。

以上の通り、本発明の第 1 の態様によれば、熱可塑性ポリオレフィン系樹脂中にエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴムが分散し、過酸化物によって架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物をホースとして使用する事により、耐久性、柔軟性に優れ、かつ、ゴムホースに比べて、作業工数が少ないホースを得る事ができる。

実施例 II - 1 ~ II - 11、比較例 II - 1 ~ II - 3

熱可塑性エラストマーの調製

樹脂成分、ゴム成分、相溶化剤および架橋剤を始めとする各種配合剤を用い、以下のようにして、下記表Ⅱ－１に示される各種のエラストマー組成物を作成した。

まず、ゴム成分および架橋剤以外の添加剤等の配合材料を、密閉式のゴム用バンバリミキサーにて50～140℃、5分間混合し、ゴムマスターバッチを作成した。次にそのマスターバッチをゴムペレタイザーにてペレット化し、できたゴムペレットと樹脂ペレットを2軸押出機に投入して溶融混練を行った。混練条件は200℃、約3分で、切断速度1000sec⁻¹であった。架橋は押出機内で動的に行なわれた。材料は押出機から連続してストランド状に押し出され、水冷後カッターで切断することによりペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

得られた各種熱可塑性エラストマー組成物について、JIS K6301に準拠して、硬さ、引張強さ、伸び、空気加熱老化試験(120℃、336時間)により熱老化を、低温衝撃脆化試験(－40℃)により低温物性を、浸せき試験(120℃、336時間)により耐油性を測定した。ここで、脆化試験(－40℃)により測定された低温物性はA、B、Cの3段階に評価した。それぞれ以下のとおりである。

A：異状無し

B：白化

C：亀裂、破断

評価結果を下記表Ⅱ－１に示す。表中配合成分の量は重量部で表す。

なお、実施例Ⅱ－11と実施例Ⅱ－3の組成は同じであるが、実施例Ⅱ－3が予め成分(B)と(D)を混練した後に樹脂との混練・架橋を行なったものであるのに対して、実施例Ⅱ－11は成分(B)

と成分（D）を別々に樹脂と混練して架橋した後に、両者を混合したものである。

表 II - 1

		実 施 例											比 較 例		
		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-11	II-1	II-2	II-3
組	(B) EMA	63	49	35	21	35	49	49	49	49	21	35	7	59.5	—
	(D) NBR-1	7	21	35	49	—	21	21	21	21	9	35	3	25.5	70
	NBR-2	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CB	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	7.5	17.5	2.5	21.25	17.5
成	オイル	7	7	7	7	7	7	7	7	7	3	7	0.1	8.5	7
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.1	1	0.1	1	1
	加工助剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.1	0.35	0.1	0.35	—
	架橋助剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.4	1	0.1	1	1
成	(D) homo-PP	27	27	27	27	27	—	—	30	20	63	27	81	14.55	30
	block-PP	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
	random-PP	—	—	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—
	(C) MAH mod. PP	3	3	3	3	3	3	3	—	10	7	3	9	0.45	—
有機過酸化物		1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.4	1	0.1	1.2	1
	(B)+(D)/(A)+(C) (B)/(D)	70/30 90/10	70/30 70/30	70/30 50/50	70/30 30/70	70/30 50/50	70/30 70/30	70/30 70/30	70/30 70/30	70/30 70/30	30/70 70/30	70/30 50/50	10/90 70/30	85/15 70/30	70/30 0/100

表 II - 1 (続き)

		実 施 例											比 較 例			
		Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	Ⅱ-4	Ⅱ-5	Ⅱ-6	Ⅱ-7	Ⅱ-8	Ⅱ-9	Ⅱ-10	Ⅱ-11	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	
物 性	常態物性															
	硬 度	76	80	83	85	83	78	77	79	80	91	82	99		85	
	TB (MPa)	13.8	14.5	15.8	16.5	16.3	12.2	10.5	10.6	16.3	18.8	14.1	22.3	混	17.2	
	EB (%)	360	350	330	300	320	410	420	250	390	460	220	490		130	
	低 温 物 性 (-40℃)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	練	C	
性	熱老化後保持率 (120℃×336h)															
	TB保持率(%)	72.3	71.8	71.3	70.2	70.5	74.2	76.1	70.1	70.9	86.4	70.2	95.5	不	68	
	EB保持率(%)	68.5	68.1	67.8	65.1	66.0	72.5	74.2	66.7	68.3	76.9	42.7	92.0	可	36.4	
	耐 油 性 (120℃×72h)															
	膨潤度(%)	20	17	14	10	11	25	28	28	18	9	18	5		10	

表Ⅱ－１の注は下記のとおりである。

- ・ EMA : エスプレン EMA2752 (エチレン－アクリル酸エステル共重合体、住友化学工業 (株) 製) エポキシ基含有。
- ・ NBR-1 (アクリロニトリル28%) : Perbunan NT2865 (Bayer (株) 製)
- ・ NBR-2 (アクリロニトリル33%) : Nipol DN206 (日本ゼオン (株) 製)
- ・ CB : HTC-100 (中部カーボン (株) 製)
- ・ オイル : ADK Cizer C-9N (旭電化 (株) 製)
- ・ 老化防止剤 : Irganox 1010 (日本チバガイギー (株) 製)
- ・ 加工助剤 : アーミン18D (ライオン・アクゾ (株) 製)
- ・ 架橋助剤 : ダイソーDAP (大阪曹達 (株) 製)
- ・ homo-PP : トクヤマポリプロRB121D (ポリプロピレンホモポリマー、(株) トクヤマ製)
- ・ block-PP : トクヤマポリプロRB610 (ポリプロピレンブロックポリマー、(株) トクヤマ製)
- ・ random-PP : トクヤマポリプロRS511Y (ポリプロピレンランダムポリマー、(株) トクヤマ製)
- ・ Mah-mod. PP : アドマーQB540 (マレイン酸変性ポリプロピレン、三井石油化学工業 (株) 製)
- ・ 架橋剤 (有機過酸化物) : パーカドックス14/40 (化薬アクゾ (株) 製)

比較例Ⅱ－１は樹脂成分が多過ぎるので、得られた熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高すぎ、低温物性にも劣っていた。比較例Ⅱ－２はゴム成分が多過ぎるために混練が不可能であった。比較例Ⅱ－３は成分 (B) を配合していないため伸び、耐熱老化性、低温物性に劣っていた。

実施例 II - 12 ~ II - 15、比較例 II - 4 ~ II - 5、従来例ホースの作成

表 II - 2 に示すように内管用材料として、実施例 II - 2、II - 6、II - 11、比較例 II - 1、II - 3 またはアクリロニトリルブタジエンゴムをマンドレル上に押出し、次にブラスメッキワイヤ（直径 0.25mm）をブレード状に編組して補強層を形成した。その後、この上に PP/EPDM 系熱可塑性エラストマー（サントプレーン 101-73、AES 社製）、または実施例 II - 6 材料、クロロプレンゴムからなる外管用材料を押出成形して、ホースを作成し、実施例 II - 12 ~ II - 15、比較例 II - 4、II - 5、従来例とした。

実施例 II - 12 ~ II - 15、比較例 II - 4、II - 5 については、内管と補強層、補強層と外管との接着剤としてマレイン酸変性ポリプロピレン（アドマー QB540・三井石油化学社製）を用いた。接着剤は内管および外管とともに 2 層押出しすることで施した。

外管押出後、ホースは高周波炉を通して誘導加熱方式で内管/補強層、外管/補強層との接着処理を実施した。その際の条件は、高周波炉の 2 次電力は 15kw、加熱温度 180℃、ライン速度 5 m/min で行なった。

又、従来例については、成形後、150℃、20kg/cm² で 45 分間の加硫処理を実施した。

以上の方法で作成したホースは、内径 9 mm、内管及び外管の肉厚はそれぞれ、1.5mm、1.0mm であった。

・ホースの物性

実施例 II - 12 ~ II - 15、比較例 II - 4、II - 5、および従来例のホースに対し、以下の項目について評価を行った。結果は表 II - 2 に記載した。

(1) インパルス耐久性 (JIS K6330)

SAE J188タイプ1に準拠して、試験を実施した。油としてオートマルチ油（出光興産社製）を使用し、100℃、圧力 140kg/cm² の条件でくり返し衝撃圧力を加え、100万回の衝撃回数後、異常の生じなかったものについては試験を中断し、○とした。

（２）ホース柔軟性（常温および－40℃）

常温および－40℃にて、所定の半径を有する円弧に沿ってホースを曲げ、曲げ力を測定した。曲げ半径は、ホース外径の10倍（10D）から測定し始め、3倍まで順次曲げ力を測定した（n＝2）。

この結果得られた曲げ力と曲げ半径との関係をプロットした曲線より、規定の半径（4倍）の時の数値を読み取る方法をとった。

データは、従来例で作成したホースの値を100として、実施例、比較例のホースが同様に変形する荷重を相対値として表した。値が小さいほど柔軟性が高い。

・作業工数

従来例Ⅱ－1のホースを製造する工数を100として、実施例、比較例のホースの製造工数をその相対値として表した。

表 II - 2

	実 施 例			比 較 例		従 来 例
	II-12	II-13	II-14	II-15	II-4	II-5
構 造	内 管 材 料 実施例 II-2	実施例 II-6	実施例 II-6	実施例 II-11	比較例 II-1	比較例 II-3
	EPDM/PP	EPDM/PP	実施例 II-6	EPDM/PP	EPDM/PP	EPDM/PP
物 性	インパルス耐久性	○	○	○	○	○
	柔軟性 (常温)	91	91	94	253	105
	低温柔軟性 (-40℃)	86	86	88	260	112
	作 業 工 数	80	80	80	80	80

以上の通り、本発明の第2の態様により、良好な耐候性、耐熱老化性、耐油性、柔軟性、低温物性を有する熱可塑性エラストマー組成物およびホースを得ることができる。

実施例Ⅲ－1～Ⅲ－6

熱可塑性エラストマーの調製

ゴム組成物、熱可塑性コポリエステルエラストマー、相溶化剤および架橋剤を用い、以下のようにして、表Ⅲ－1に示される配合の熱可塑性エラストマー組成物(ACM/COPE)を作成した。表中、単位は〔重量部〕である。

表Ⅲ－1

熱可塑性コポリエステルエラストマー ¹⁾	70
ゴム組成物 ²⁾	30
架橋剤 BTC ³⁾	0.33
相溶化剤 ⁴⁾	5.0

1) ハイトレル5556、デュポン社製

2) ACM/ステアリン酸/ FEF級カーボンブラック/老化防止剤
(イルガノックス1010、日本チバガイギー社製) = 100/2
/40/3.3(重量比)

3) ブタンテトラカルボン酸、三井東圧ファイン社製

4) ボンドファースト7 L、住友化学社製

ゴム組成物は、ACM、ステアリン酸、カーボンブラック、老化防止剤を密閉式のゴム用バンバリミキサーに投入して混練し、次いで、ゴム用ロールを用いてシート状にした後、ゴム用ペレタイザーでペレット状にして作成した。

次に、熱可塑性コポリエステルエラストマー、前記ペレット状のゴム、および相溶化剤を2軸混練押出機に投入し、十分に混練した

後、架橋剤を連続的に投入することにより熱可塑性コポリエステルエラストマーからなるマトリックス中にドメインとして分散しているゴム成分を動的に架橋した。

混練条件は、混練温度 250℃、剪断速度1000秒⁻¹で、動的架橋終了後、2軸混練押出機から連続的にストランド状に排出し、水冷後、カッターで長さ約3mm（直径約2mm）に切断し、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

ホースの作成

実施例Ⅲ－1

上記方法で作成された共重合ポリエステル樹脂に架橋されたアクリルゴムが分散する熱可塑性エラストマー組成物(ACM/COPE)と接着剤とを、ポリエステルマンドレル上に2層押出して、内管（内径9.5mm）を形成し、その上にブラスメッキワイヤ（直径0.25mm）をブレード状に編み組みして補強層を形成し、これを、赤外線により加熱した。赤外線による加熱温度は140℃、ライン速度は0.5m/分とした。さらに、加熱された補強層上に、接着剤、および、ポリプロピレン樹脂に一部架橋されたエチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴムが分散した熱可塑性エラストマー組成物（EPDM/PP、サントプレーン 101-73、AES社製）を2層押出して、外管（外径16.9mm）を形成した。なお、内管と補強層、および、外管と補強層との間の接着層にはマレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いた。

実施例Ⅲ－2

内管に、ポリプロピレン樹脂に一部架橋されたアクリロニトリル・ブタジエンゴムが分散する熱可塑性エラストマー組成物(NBR/PP、ジオラスト 701-70、AES社製）を用いた以外は、実施例Ⅲ－1と同様にホースを作成した。

実施例Ⅲ－3

内管に実施例Ⅲ－２で用いたのと同じ NBR/PPエラストマー組成物を用い、接着層にマレイン酸変性高密度ポリエチレン (HDPE) 樹脂を用い、加熱方法として高周波炉により誘導加熱を行った以外は、実施例Ⅲ－１と同様にホースを作成した。なお、高周波炉の２次電力は15kw、加熱温度は 180℃、ライン速度は 5 m/分とした。

実施例Ⅲ－４

内管に実施例Ⅲ－２で用いたのと同じ NBR/PPエラストマー組成物を用い、接着層にマレイン酸変性線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 樹脂を用い、加熱方法として熱風加熱を行った以外は、実施例Ⅲ－１と同様にホースを作成した。なお、熱風加熱による加熱温度は 120℃、ライン速度は 1 m/分とした。

実施例Ⅲ－５

内管に実施例Ⅲ－２で用いたのと同じ NBR/PPエラストマー組成物を用い、補強層にトリアジン処理したブラスメッキワイヤを用いた以外は、実施例Ⅲ－１と同様にホースを作成した。

実施例Ⅲ－６

実施例Ⅲ－５と同様にして、ただし補強層の加熱は２次電力15kw、ライン速度 5 m/分で誘導加熱を行った。得られたホースの耐久性、曲げ硬さは、実施例Ⅲ－５とほぼ同じ値が得られたが、実施例Ⅲ－６の誘導加熱は、実施例Ⅲ－５の赤外線加熱に比べて 1/10の時間で接着層を介した補強層とその他の層との十分な接着が得られた。

従来例Ⅲ－１

アクリロニトリル・ブタジエンゴムにて内管（内径9.5mm）をマンドレル上に押出成形し、次いでブラスメッキワイヤ（直径0.25mm）をブレード状に編み組みして補強層を形成した。その後、クロロブレンゴムからなる外管（外径16.9mm）を押出成形し、これを 150℃

(20kg/cm²)×45分の条件で加硫接着した。

比較例Ⅲ－１

ナイロン11（リルサンBESNOTL、アトケム社製）と接着剤を2層押出して、内管（内径9.5mm）を形成し、次いで亜鉛メッキワイヤ（直径0.25mm）をブレード状に編み組みして補強層を形成した。その後、これを実施例Ⅲ－３と同様にして高周波炉にて誘導加熱した。さらに、この上に接着剤とポリウレタン（エステン 58311、協和発酵社製）とを2層押出して、外管（外径16.9mm）を形成した。なお、内管と補強層、および、外管と補強層との間の接着層には、マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いた。

比較例Ⅲ－２

補強層にブラスメッキワイヤ（直径0.25mm）を用い、加熱方法として赤外線加熱を行った以外は、比較例Ⅲ－１と同様にしてホースを作成した。

比較例Ⅲ－３

内管に、ポリプロピレン樹脂に一部架橋されたアクリロニトリル・ブタジエンゴムが分散する熱可塑性エラストマー組成物（NBR／PP）を用い、外管にポリプロピレン樹脂に一部架橋されたエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが分散した熱可塑性エラストマー組成物（EPDM／PP）を用いた以外は、比較例Ⅲ－１と同様にしてホースを作成した。

比較例Ⅲ－４

内管に比較例Ⅲ－３と同様にNBR／PPエラストマー組成物を、外管に比較例Ⅲ－３と同様にEPDM／PPエラストマー組成物を、補強層にブラスメッキワイヤを、接着層にポリプロピレン（PP）樹脂を用いた以外は、比較例Ⅲ－１と同様にしてホースを作成した。

なお、実施例、比較例で接着層として用いた樹脂は以下のとおり

である。

PP；トクヤマ社製、RB121D

マレイン酸変性PP；三井石油化学社製、QB540

マレイン酸変性HDPE；三井石油化学社製、HB500

マレイン酸変性LLDPE；三井石油化学社製、NB550

ホースの物性

実施例Ⅲ－１～Ⅲ－６、従来例Ⅲ－１、比較例Ⅲ－１～Ⅲ－４で作成したホースについて下記の物性を測定評価した。

(１) ホースの耐久性

耐久試験は、SAE J188タイプ１に準拠して実施した。油は、オートマルチ油を用い、温度 100℃、圧力 140kg/cm² の条件で繰り返し衝撃圧を加えた。従来例Ⅲ－１で作成したホースに異常が発生するまでの回数を 100とし、実施例Ⅲ－１～Ⅲ－６、比較例Ⅲ－１～Ⅲ－４で作成したホースについて、加圧回数の相対値を求めた。

(２) ホース曲げ硬さ

所定の半径（曲げ半径）を有する円弧に沿ってホースを曲げ、曲げ力（曲げるために必要な荷重）を測定した。曲げ半径は、ホース半径の10倍（10D）から測定し始め、3倍まで順次曲げ力を2回測定し、その平均をとった。この結果得られた曲げ力と半径との関係をプロットした曲線より、規定の半径（4倍、4D）の時の曲げ力を読み取った。従来例Ⅲ－１で作成したホースの4Dの時の曲げ力を100として、実施例Ⅲ－１～Ⅲ－６、比較例Ⅲ－１～Ⅲ－４で作成したホースが同様に変形するために必要な曲げ力を相対値として示した。

結果を表Ⅲ－２に示す。

表 III - 2

		実 施 例					
		III - 1	III - 2	III - 3	III - 4	III - 5	III - 6
内 外 補 強 層	管	ACM/COPE	NBR/PP	NBR/PP	NBR/PP	NBR/PP	NBR/PP
	管	EPDM/PP	EPDM/PP	EPDM/PP	EPDM/PP	EPDM/PP	EPDM/PP
	層	ブラスメック ワイヤ	ブラスメック ワイヤ	ブラスメック ワイヤ	ブラスメック ワイヤ	ブラスメック ワイヤ トリアジン 処 理	ブラスメック ワイヤ トリアジン 処 理
接 着 層		マレイン酸 変性PP	マレイン酸 変性PP	マレイン酸 変性HDPE	マレイン酸 変性LLDPE	マレイン酸 変性PP	マレイン酸 変性PP
ワイヤと接着層 の接着方法		赤外線加熱	赤外線加熱	誘導加熱	熱風加熱	赤外線加熱	誘導加熱
評 価	耐 久 性	104	102	104	105	124	124
	曲 げ 硬 さ	114	105	107	106	105	105

表Ⅲ-2 (続き)

	従 来 例	比 較 例			
		Ⅲ-1	Ⅲ-2	Ⅲ-3	Ⅲ-4
内 管 外 補 強 層 接 着 層	NBRゴム	ナイロン	ナイロン	NBR/PP	NBR/PP
	CRゴム	ウレタン	ウレタン	EPDM/PP	EPDM/PP
	プラスチック ワイヤ	亜鉛メッキ ワイヤ	プラスチック ワイヤ	亜鉛メッキ ワイヤ	プラスチック ワイヤ
	加硫接着	マレイン酸 変性PP	マレイン酸 変性PP	マレイン酸 変性PP	PP
ワイヤと接着層 の接着方法	加硫接着	誘導加熱	赤外線加熱	誘導加熱	誘導加熱
評 価	耐 久 性	100	65	67	83
	曲 げ 硬 さ	100	150	150	104
					15
					108

以上の通り、本発明の第 3 の態様によれば、ホースの内管、外管とに熱可塑性樹脂の中に少なくともその一部が架橋されたエラストマー成分が分散してなる熱可塑性エラストマー組成物を含有することにより、樹脂ホースに比較して優れた柔軟性が得られる。また、接着層にマレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を用いることにより、高い接着力が得られ、ホースの耐久性が向上する。

補強層にトリアジン処理したブラスメッキワイヤを用いれば、さらに接着力が向上し、ホース製造時、加熱法として高周波誘導加熱を行なえば、内管、外管とワイヤとの接合を時間をかけずに強固なものとすることができ、作業性が高い。

請 求 の 範 囲

1. 下記成分 (A), (B) および (C) を含有し、成分 (A) の連続相中に、成分 (B) が分散相として分散し、過酸化物によって架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物。

成分 (A) : 熱可塑性ポリオレフィン系樹脂

成分 (B) : エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム

成分 (C) : 酸変性ポリオレフィン樹脂

2. 前記成分 (A), (B)、および (C) の配合比 (重量比) (A) + (C) / (B) が 70 / 30 ~ 15 / 85 である請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 前記熱可塑性ポリオレフィン系樹脂 (A) が、ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 つである請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 前記エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム (B) が組成物中で 80% 以上架橋してなる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. 前記エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム (B) が動的に架橋された請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を、内管と、少なくとも一層の補強層と、外管とを有するホースの内管及び／または外管に使用したホース。

7. 連続相が熱可塑性ポリオレフィン系樹脂 (A) であり、分散相がエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム成

分 (B) およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム成分 (D) である成分 (A), (B) 及び (D) からなり、ゴム成分が動的に架橋されてなる熱可塑性エラストマー組成物。

8. 酸変性ポリオレフィン樹脂 (C) を更に含有する請求項 7 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. 前記成分 (A) + (C) および (B) + (D) の成分比 (重量比) $(A) + (C) / (B) + (D)$ が $70/30 \sim 20/80$ である請求項 7 または 8 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. 前記成分 (B) および (D) の成分比 (重量比) $(B) / (D)$ が $10/90 \sim 90/10$ である請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

11. 請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を、内管と、少なくとも一層の補強層と、外管とを有するホースの少なくとも内管に使用したホース。

12. 内管と、少なくとも一層の補強層と、外管とを有するホースであって、内管および外管が熱可塑性樹脂の中に少なくともその一部が架橋されたエラストマー成分が分散してなる熱可塑性エラストマー組成物を含有し、補強層がブラスメッキワイヤであり、補強層と内管との間、および、補強層と外管との間に、マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を配したホース。

13. 前記ブラスメッキワイヤが含硫黄トリアジン化合物で処理されてなるブラスメッキワイヤである請求項 12 に記載のホース。

14. 請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のホースを製造するにあたり、前記補強層を被覆した後、高周波誘導加熱によってブラスメッキワイヤを加熱し、前記マレイン酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂とブラスメッキワイヤを接合させることを含んでなるホースの製造方法。

Fig.1

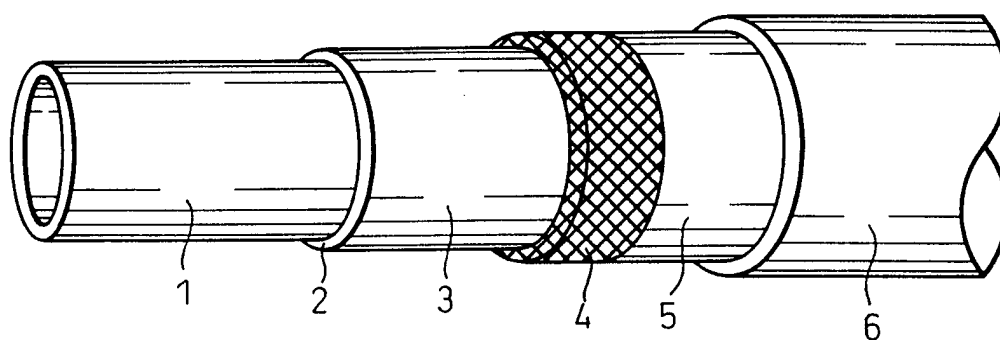


Fig.2

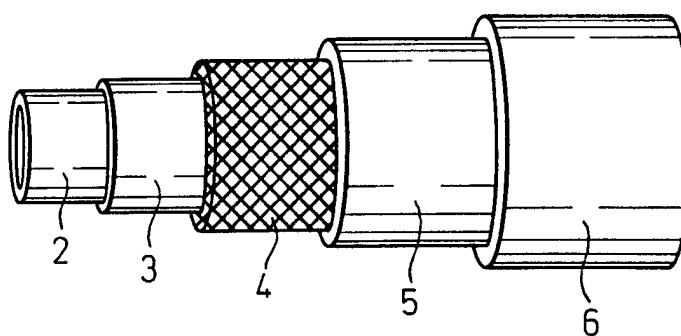
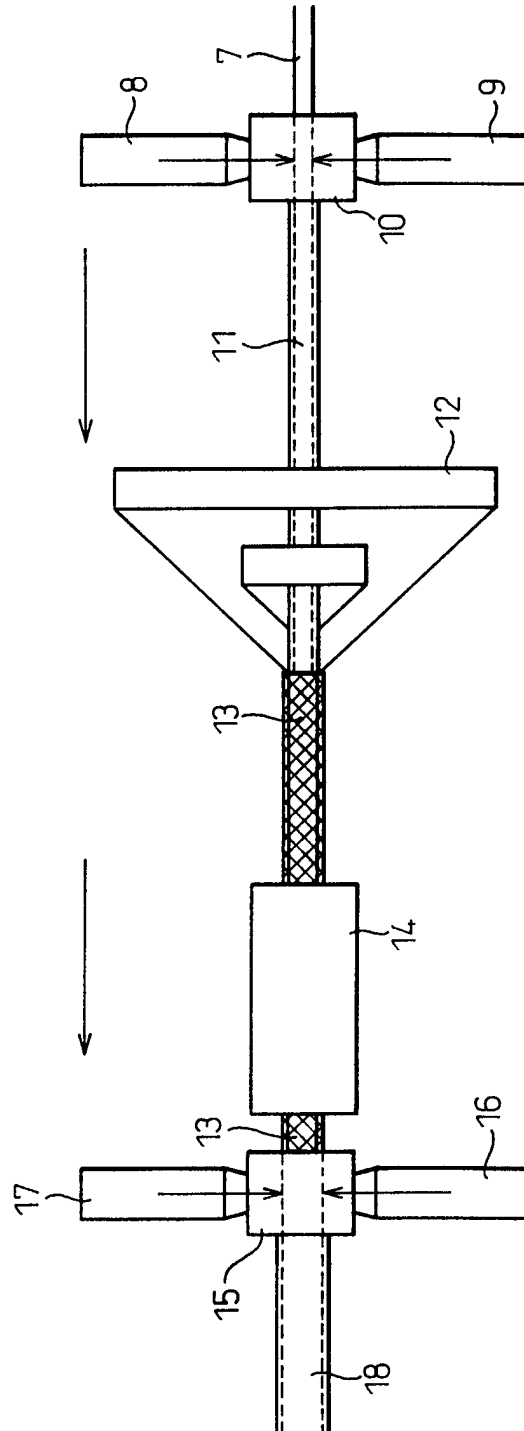


Fig.3



図面の符号リスト

- 1 … マンドレル
- 2 … ホース内管
- 3 … 接着層
- 4 … 補強層
- 5 … 接着層
- 6 … ホース外管
- 7 … マンドレル
- 8 … 内管材用押出機
- 9 … 接着剤用押出機
- 10… 内管成形用ダイス
- 11… 内管
- 12… 補強層成形機
- 13… 補強層
- 14… 高周波誘導加熱装置
- 15… 外管成形用ダイス
- 16… 接着剤用押出機
- 17… 外管材用押出機
- 18… 外管

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/00, 23/08, 23/26, F16L11/08

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. Cl⁶ C08L23/00-23/26, F16L11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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	JP, 62-174242, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), July 31, 1987 (31. 07. 87), Claims (Family: none)	1 - 14
A	JP, 7-126452, A (Tosoh Corp.), May 16, 1995 (16. 05. 95), Claims (Family: none)	1 - 14
PA	JP, 9-112756, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), May 2, 1997 (02. 05. 97), Claims (Family: none)	1 - 14
PA	JP, 9-124846, A (Kurabe Industrial Co., Ltd.), May 13, 1997 (13. 05. 97), Claims (Family: none)	1 - 14

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 14, 1998 (14. 01. 98)Date of mailing of the international search report
January 27, 1998 (27. 01. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ C08L23/00, 23/08, 23/26
F16L11/08

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 Cl⁶ C08L23/00-23/26
F16L11/08

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

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	J P, 62-174242, A (日本合成ゴム株式会社) 31. 7月. 1987 (31. 07. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 7-126452, A (東ソー株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
PA	J P, 9-112756, A (横浜ゴム株式会社) 2. 5月. 1997 (02. 05. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
PA	J P, 9-124846, A (株式会社クラベ) 13. 5月. 1997 (13. 05. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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」 先行文献ではあるが、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

14. 01. 98

国際調査報告の発送日

27.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

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)

松井 佳章

印

4 J

7446

電話番号 03-3581-1101 内線 3459