(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5437299号
(P5437299)

(45)発行日　平成26年3月12日(2014.3.12)　(24)登録日　平成25年12月20日(2013.12.20)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B32B 1/08 | (2006.01) | B32B | 1/08 | B |
| B32B 27/34 | (2006.01) | B32B | 27/34 | |
| F16L 11/12 | (2006.01) | F16L | 11/12 | Z |

請求項の数 27　外国語出願　(全 13 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願2011-53668(P2011-53668) |
| (22)出願日 | 平成23年3月11日(2011.3.11) |
| (65)公開番号 | 特開2011-189736(P2011-189736A) |
| (43)公開日 | 平成23年9月29日(2011.9.29) |
| 審査請求日 | 平成25年2月15日(2013.2.15) |
| (31)優先権主張番号 | 10156529.9 |
| (32)優先日 | 平成22年3月15日(2010.3.15) |
| (33)優先権主張国 | 欧州特許庁(EP) |
| (31)優先権主張番号 | 11153562.1 |
| (32)優先日 | 平成23年2月7日(2011.2.7) |
| (33)優先権主張国 | 欧州特許庁(EP) |

(73)特許権者　505343930
エムスーパテント　アクチエンゲゼルシャフト
スイス７０１３ドーマット／エムス、ヴィア・イノヴァティヴァ１番
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100068526
弁理士　田村　恭生
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　ラルフ・ケットル
スイス７４１７パスペルス、プーニス９４ゲー番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】加圧流体導管用２層プラスチックチューブ部品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）弾性共重合オレフィンと、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドと、ホモポリアミドを含む第１混合物から形成される内層；および
（ｂ）ホモポリアミドを含む第２混合物から形成される外層
を有する加圧流体導管用２層プラスチックチューブ部品であって、
前記内層および外層を形成する両方の混合物が同じホモポリアミドを含み、
該両方の混合物のそれぞれに、酸変性エチレン－α－オレフィンコポリマー類に由来する耐衝撃性改良剤が添加され、
前記ホモポリアミドの融点が２００℃以上であり、かつ、１モノマー単位あたりの平均炭素原子数が８以上である２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２】
内層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して２～５５重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項３】
内層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して１５～４５重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項４】
内層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して２５～３５重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。

【請求項５】
外層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して１～５０重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項６】
外層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して１０～３０重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項７】
外層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤が該混合物１００重量％に対して１５～２５重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項８】
内層および外層を形成する２つの混合物中のホモポリアミドがＰＡ６１０、ＰＡ６１２、ＰＡ６１４およびＰＡ６１６からなる群から選択される請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項９】
内層および外層を形成する２つの混合物中のホモポリアミドがＰＡ６１２である請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１０】
内層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して２～５５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１１】
内層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して１５～４５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１２】
内層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して２５～３５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１３】
外層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して少なくとも５５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１４】
外層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して少なくとも６５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１５】
外層を形成する混合物中、ホモポリアミドが該混合物１００重量％に対して少なくとも７５重量％で存在する請求項８または９に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１６】
内層および外層を形成する両方の混合物中、酸変性エチレン－α－オレフィンコポリマー類由来の耐衝撃性改良剤が、無水マレイン酸でグラフトされたエチレンプロピレン／エチレンブチレンコポリマーである請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１７】
内層を形成する混合物中、弾性共重合オレフィン、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドが、該混合物１００重量％に対して１０～７０重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１８】
内層を形成する混合物中、弾性共重合オレフィン、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドが、該混合物１００重量％に対して２０～６０重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項１９】
内層を形成する混合物中、弾性共重合オレフィン、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドが、該混合物１００重量％に対して３０～５０重量％で存在する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。

【請求項２０】
内層を形成する第１混合物が、
（ｉ）弾性共重合オレフィン、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンド４０重量％；
（ｉｉ）ホモポリアミド３０重量％；および
（ｉｉｉ）無水マレイン酸でグラフトされたエチレンプロピレン／エチレンブチレンコポリマー３０重量％；を含み、
外層を形成する第２混合物が、
（ｉｖ）ホモポリアミド７７．８重量％；および
（ｖ）無水マレイン酸でグラフトされたエチレンプロピレン／エチレンブチレンコポリマー２０重量％；を含み、
該２つの混合物が、酸化防止剤、安定剤、染料およびすすを含む群から選択される添加剤を含有する請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２１】
合成オレフィンゴムがＥＰＤＭである請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２２】
ＥＰＤＭが架橋されている請求項２１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２３】
部分結晶性ポリオレフィンがポリプロピレンである請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２４】
部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドがＥＰＤＭ／ＰＰブレンドである請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２５】
２層プラスチックチューブ部品が配管系統および／またはパイプ系統として形成される請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２６】
２層プラスチックチューブ部品が自動車用流体導管として形成される請求項１に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【請求項２７】
流体導管が自動車用冷却系統として形成される請求項２６に記載の２層プラスチックチューブ部品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本特許出願は、２０１０年３月１５日出願の欧州特許出願第１０１５６５２９．９号および２０１１年２月７日出願の欧州特許出願第１１１５３５６２．１号の優先権を主張するものである。これらの先の出願における全ての内容を、あらゆる目的のために、明示的な参考文献としてここで引用する。
本発明は、内層および外層を有する、加圧流体導管（pressurized fluid conduit）としての２層プラスチックチューブ部品（two-layered plastic tubing piece）に関するものである。該内層は、弾性共重合オレフィンと、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドと、ホモポリアミドとを含む第１混合物から形成される。該外層は、ホモポリアミドを含む第２混合物から形成される。このようなチューブまたはパイプは、とりわけ生産業および自動車製造業において使用され、ここでは自動車の冷却系統（cooling lines）で使用されることが好ましい。
【背景技術】
【０００２】
冷却液体用導管の経済的な系（イー・エム・エス－ケミー社(EMS-CHEMIE AG)による設

計、ドマット／イー・エム・エス(Domat/Ems)、スイス国）はエコシス（ECOSYS）という名称のもとでよく知られており、これらの冷却液体用導管は、ゴムの替わりに熱可塑性樹脂からなっている。従来のゴムチューブと同等の曲げ柔軟性(flexural flexibility)を達成するために、プラスチックチューブ（少し硬い材料からなる）はしばしば断面において波形を付けるように設計される。プラスチック製冷却液体用導管はたいてい２層または３層を有し、内層は、エンジン冷却回路における熱水／グリコール混合液に対して耐加水分解性を有さなければならない。

【０００３】

外層は外的な影響からの保護（例えば、衝撃に対する機械的保護）を提供しなければならず、（例えば、冬における道路の塩に対して）化学的耐性を有さなければならない。加えて、このようなチューブは全体として破裂圧に対する耐性を有さなければならず（冷却回路は流体の内部圧力下にあるため）、さらにエンジン近傍で冷却流体の高温と周囲の空気温度とに長時間耐えなければならない。

【０００４】

ポリオレフィン類（十分な耐熱性を有するもの）は、ある弾性的挙動を示し有利であるので、主に内層として考えられており、例えば、弾性共重合オレフィン類、または部分結晶性ポリオレフィン類（例えばポリプロピレン＝ＰＰ）および合成オレフィンゴム類（（例えばエチレンプロピレンジエンゴム＝ＥＰＤＭ）のブレンドが挙げられる。当該弾性は、接続品にホースを据え付けるときに密封機能を付与する。

【０００５】

ポリオレフィンエラストマー類はＰＰとＥＰＤＭのブレンドが好適であり、当該ＥＰＤＭは架橋されていることが好ましい。このようなブレンドは、例えば、商標名サントプレーネ（商標）（Santoprene™）（エクソン・モービル社の商標名、アービング、ＴＸ７５０３９、米国）のもとで市販されている。場合によっては、このような特別なタイプのブレンドには、例えばポリアミドへ接着するように、接着を促進する添加剤または官能性の添加剤を含有させることができる。

【０００６】

ポリアミド類を含有する多層プラスチックパイプは既知のものであり、車両構造体において、例えば、自動車の冷却系統に使用されている：

【０００７】

特許文献１によれば、流体用多層チューブは、ポリアミド外層、および完全に架橋されたゴム相を有する変性熱可塑性エラストマー、例えば、ＥＰＤＭ、からなるプラスチック内層を含むものである。特許文献１によれば、主成分としての官能性ポリオレフィン類のコポリマーおよびポリアミドを含有するプラスチック内層のエラストマーの結果として、これらの２層を結合する接着促進剤（すなわち接着促進剤層）を省略することができる。

【０００８】

特許文献２によれば、加圧流体導管は、平滑なように、または少なくとも部分的な波形壁を有するように、造形することができ、そのため波形多層ポリマーチューブの長さのバリエーションは減少した。当該加圧流体導管はいわゆる「ハード－ソフトコンビネーション（hard-soft combination）」からなるものであり、より硬いポリマーまたはポリマー混合物からなる外層およびゴム弾性ポリマーまたはポリマー混合物からなる内層を有するものである。当該流体用導管は、さらなる接着促進剤または接着促進剤層なしに、２層が直接的に、かつ互いに対向して接着する共押出法により製造されることが好ましい（例えば、特許文献３から既知である）。

【０００９】

未審査の特許文献４は、少なくとも２層を含む自動車冷却系用多層ホースを開示するものであり、内層用材料は、カルボキシル基を有するポリマーおよび／またはその誘導体およびカルボキシル基を有する熱可塑性エラストマーおよび／またはその誘導体を含有する混合物である。熱可塑性エラストマーは、エチレンおよび炭素原子数３～１２のα－オレフィンのエチレン－α－オレフィンコポリマー部分を有する力学的に架橋されたオレフィ

ンエラストマーである。熱可塑性エラストマーはプロピレン樹脂部分をさらに含有する。外層の材料は、熱可塑性ポリアミド樹脂を含む。

【００１０】

既知のエコシス２系（ECOSYS 2 system）（イー・エム・エスーケミー社(EMS-CHEMIE AG)による設計、ドマット／イー・エム・エス、スイス国）において、冷却流体用２層導管の外層はポリアミド１２（ＰＡ１２）からなり、内層はサントプレーネエラストマーからなる（特許文献２も参照）。しかしながらこの解決策は、特に、より新規なエンジン周りの１２５℃超という空気温度を長期にわたって利用することから生じる、より高い要求をもはや満足しない。

【００１１】

例えば、非特許文献１から既知の正確な運転条件およびその結果得られる温度等級（temperature classes）を以下の表１に再現する（当該非特許文献１の第１１／２６頁の表を参照）。

【００１２】

【表１】

PSA 標準 B22 6142:

| 冷却液 | | | 環境 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 空気温度 | | | | | | | | |
| | 冷却液温度 | | 100 | 110 | 125 | 135 | 150 | 165 | 175 | 200 | 温度等級 |
| 連続的 (Continuous) | 95% | 95°C | 100 | 110 | 125 | 135 | 150 | 165 | 175 | 200 | 周囲温度 |
| ピーク値 1 | 4% | 118°C | 125 | 125 | 150 | 150 | 175 | 175 | 200 | 225 | ピーク温度 |
| ピーク値 2 | 1% | 136°C | 125 | 125 | 150 | 150 | 175 | 175 | 200 | 225 | |

【００１３】

ここで周囲温度は、冷却系統がその寿命（lifetime）の９９％にわたって露出される外部温度を示す。ピーク温度は、冷却系統がその寿命の１％にわたって露出される外部温度を示す。１つの等級を有効にするためには、同じ材料の、より低い全ての温度等級を有効にする必要があり、標準的には等級１２５および１５０が最も重要な等級であるものと考えられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１４】

【特許文献１】ＤＥ４４２８２３６Ｃ１

【特許文献２】ＥＰ１３６２８９０Ａ１

【特許文献３】ＥＰ０７４５８９８Ｂ１

【特許文献４】ＤＥ１０１１６４２７Ａ１

【非特許文献】

【００１５】

【非特許文献１】２００４年８月５日付ＰＳＡ標準Ｂ２２　６１４２（プジョーシトロエン）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１６】

本発明は、１５０℃温度等級の要求を満たす２層プラスチックチューブ部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

本目的はここで開示される特徴によって達成される；すなわち、内層および外層を有する加圧流体導管用２層プラスチックチューブ部品。該内層は、弾性共重合オレフィン（el

astomeric co-polyolefin）と、または部分結晶性ポリオレフィン（partially crystalline polyolefin）および合成オレフィンゴムのブレンドと、ホモポリアミドを含む第１混合物から形成される。該外層は、ホモポリアミドを含む第２混合物から形成される。本発明に係る加圧流体導管用２層プラスチックチューブ部品は、内層および外層を形成する両方の混合物が、融点２００℃以上、かつ、１モノマー単位あたりの平均炭素原子数８以上の同じホモポリアミドを含むこと、および該両方の混合物のそれぞれに、酸変性エチレン－α－オレフィンコポリマー類に由来する耐衝撃性改良剤が添加されることを特徴とする。

【００１８】

さらに好ましい本発明の特徴は従属請求項から得られる。

【発明の効果】

【００１９】

本発明に係る加圧流体導管用２層プラスチックチューブ部品は以下の利点を有する；

－当該２層プラスチックチューブの２つの層はいずれも、同じホモポリアミドおよび酸変性エチレン－α－オレフィンコポリマー類由来の耐衝撃性改良剤をそれぞれに含む混合物から形成される。両方の層に共通するこれらの成分により、当該２つの層は、接着促進剤のさらなる添加を必要とすることなく、または内層と外層との間に接着促進剤層をさらに配置することなく、互いによく接着する。

－特に好ましく使用されるポリアミドＰＡ６１２は、外層として以前に使用されていたポリアミドＰＡ１２と比較して高融点を有し（１７８℃の代わりに２１５℃）、これによって従来から使用されていたＰＡ１２からなる外層と比較して耐熱性が高まる。

－特に好ましいＰＡ６１２は、同様の融点を有し、かつ場合によっては検討もされるポリアミドＰＡ６と比較すると、１モノマー単位あたりの平均炭素原子数が多いので（その結果、疎水性（hydrophobia）が高いので）、耐加水分解性が非常に高く、そのため内層の材料成分として使用することもできる、という利点がある。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

ポリアミド類は、前記利点を有し、かつ請求項１の詳しい構成の範囲内にある適切な好ましいものとして、特に好ましいＰＡ６１２に加えて、ＰＡ６１０、ＰＡ６１４およびＰＡ６１６も挙げられる。

【００２１】

内層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤は該混合物１００重量％に対して２～５５重量％で存在することが好ましく、より好ましくは１５～４５重量％、特に好ましくは２５～３５重量％で存在する。内層用混合物における耐衝撃性改良剤の含量は３０重量％がかなり好ましい。

【００２２】

外層を形成する混合物中、耐衝撃性改良剤は該混合物１００重量％に対して１～５０重量％で存在することが好ましく、より好ましくは１０～３０重量％、特に好ましくは１５～２５重量％で存在する。外層用混合物における耐衝撃性改良剤の含量は２０重量％がかなり好ましい。

【００２３】

ポリアミド成形材料の好適な耐衝撃性改良剤は、例えば、ＥＰ０６５４５０５Ｂ１から当該分野の当業者に知られており、そこでは第［００３５］～［００５２］段落において様々な種類の耐衝撃性改良剤が記載されている。

【００２４】

内層および外層を形成する両方の混合物中において、酸変性エチレン－α－オレフィンコポリマー類由来の耐衝撃性改良剤は、ＭＡＨ（該ＭＡＨは無水マレイン酸の略号である）でグラフトされたエチレンプロピレン／エチレンブチレンコポリマーが好ましい。対応する製品であるタフマー（TAFMER）ＭＣ２０１（三井化学社製、東京、日本国）が耐衝撃性改良剤として特に好ましい。タフマーＭＣ２０１において、グラフトされたＭＡＨの含

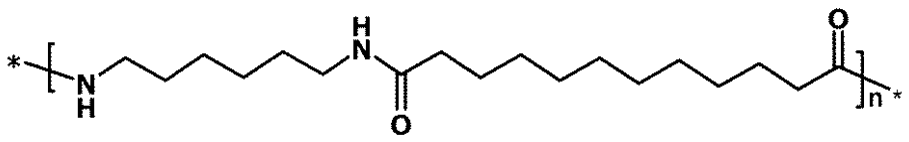
量は０．５～０．７重量％であり、ＥＰ（エチレンプロピレン）コポリマー部は６５～７０重量％であり、ＥＢ（エチレンブチレン）コポリマー部は３０～３５重量％である；加えて、２３０℃および２．１６ｋｇ重量で測定されたＭＦＲ値（メルトフローレート）は好ましくは１．２～１．４ｇ／１０分である。

【００２５】

内層および外層を形成する両方の混合物中において、ホモポリアミドは、ポリアミドＰＡ６１２が特に好ましい。このホモポリアミドは以下の構造式を有する；

【００２６】

【化１】



【００２７】

ＰＡ６１２は１モノマー単位あたりの平均炭素原子数が９である。本発明において「１モノマー単位あたりの平均炭素原子数」は、使用されるモノマーにおける合計炭素原子数を、使用されるモノマー数で割ることにより計算された炭素原子数として理解される。ＰＡ６１２は１，６－ヘキサメチレンジアミンと１，１２－ドデカン二酸の縮合生成物である。すなわち、ＰＡ６１２の１モノマー単位あたりの平均炭素原子数は（６＋１２）：２＝９で計算される。

【００２８】

内層を形成する混合物中、選択されたホモポリアミドは２～５５重量％で存在することが好ましく、より好ましくは１５～４５重量％、特に好ましくは２５～３５重量％で存在する。内層用混合物におけるホモポリアミドの含量は３０重量％がかなり好ましく、いずれの値も該混合物１００重量％に対する値である。

【００２９】

外層を形成する混合物中、選択されたホモポリアミドは該混合物１００重量％に対して少なくとも５５重量％で存在することが好ましく、より好ましくは少なくとも６５重量％、特に好ましくは少なくとも７５重量％で存在する。外層用混合物におけるホモポリアミドの含量は７７．８重量％がかなり好ましい。

【００３０】

内層に弾性共重合オレフィンを使用する場合、好ましくはＥＰＭを考慮に入れる（＝エチレンおよびプロピレンの共重合オレフィン）。別法として、部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドを用いる。本発明において合成オレフィンゴムは架橋性弾性共重合オレフィンと理解される。

【００３１】

合成オレフィンゴムはＥＰＤＭが好ましく、ＥＰＤＭは架橋された形態で存在することが好ましい。好ましい組成として、ＥＰＤＭは５５～７５重量％のエチレン、２～１２重量％のジエン、およびプロピレンを含有する。当該好ましいジエン率は１０００炭素原子あたり３～１６個の二重結合率に相当する。加えて、部分結晶性ポリオレフィンはポリプロピレン（ＰＰ）であることが好ましい。内層を形成する混合物中、部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンドはＥＰＤＭ／ＰＰブレンドであることが特に好ましい。当該ブレンドは商標名サントプレーネ（商標）（Santoprene$^{TM}$）のもと市販されており、サントプレーネ$^{TM}$１０１－８０および／またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－７５ Ｍ１００および／またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－８０ Ｍ１００はかなり好ましく、本発明によく適している。

【００３２】

ＥＰ０７５３０２７Ｂ１には本願の内層材料と一定の類似点を有する熱可塑性成形材料も開示されている。しかしながら、そこでは、ＰＡ６、ＰＡ６６およびＰＡ１２が好まし

いポリアミド成分とされており（第６頁第３５行参照）、すなわちこれらのホモポリアミドは本発明の選択されたホモポリアミドの特定の要件を満たさない。ＥＰ０７５３０２７Ｂ１では、本発明の外層のための好ましいポリアミドは認識もされていなかった。

【００３３】

本発明の内層を形成する混合物中、弾性共重合オレフィン、または部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンド（例えば、サントプレーネ$^{TM}$１０１－８０またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－７５ Ｍ１００またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－８０ Ｍ１００）は、該混合物１００重量％に対して１０～７０重量％で存在することが好ましく、より好ましくは２０～６０重量、特に好ましくは３０～５０重量％で存在する。当該内層用混合物におけるサントプレーネ$^{TM}$１０１－８０（またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－７５ Ｍ１００またはサントプレーネ$^{TM}$１２１－８０ Ｍ１００）の含量は約４０重量％がかなり好ましい。

【実施例】

【００３４】

本発明に係る２層プラスチックチューブ部品の好ましい具体例および実施例ならびに対応する試験結果を参照しながら、本発明を詳しく説明する。実施例は本発明を説明するために提供されるものであり、限定的に理解されるべきではない。

【００３５】

本発明に係る２層プラスチックチューブ部品の試験片を製造した。内層用混合物は以下の材料を含有した：

【表２Ａ】

内層:

| | | |
|---|---|---|
| ホモポリアミド | PA 612 | 30.0 重量 % |
| 耐衝撃性改良剤 | タフマー MC201 | 30.0 重量 % |
| 部分結晶性ポリオレフィンおよび合成オレフィンゴムのブレンド | サントプレーネ™ 101-80 | 39.4 重量 % |
| 酸化防止剤 | ホスタノクス (HOSTANOX) PAR24 | 0.1 重量 % |
| 酸化防止剤 | イルガノクス(IRGANOX) 1098 | 0.5 重量 % |
| 合計 | | 100 重量 % |

【００３６】

外層用混合物は以下の材料を含有した：

【表２Ｂ】

外層:

| | | |
|---|---|---|
| ホモポリアミド | PA 612 | 77.8 重量 % |
| 耐衝撃性改良剤 | タフマー MC201 | 20.0 重量 % |
| 熱安定剤 | CuI | 0.05 重量 % |
| 安定剤 | KI/Ca-ステアレート 98/2 | 0.3 重量 % |
| 熱安定剤 | ブリューゴーレン(BRÜGGOLEN) H 20 | 0.5 重量 % |
| 酸化防止剤 | イルガノクス MD1024 | 0.6 重量 % |
| ユーチレンシュバルツ (EUTHYLENSCHWARZ) 00-6005C4 | 黒色 | 0.75 重量 % |
| 合計 | | 100 重量 % |

【００３７】

充填剤について強化材は試験片に添加しなかった。

【００３８】

ポリアミドＰＡ６１２に基づく個々の試験生成物およびサントプレーネ材料の耐熱－耐酸化性を調べるために、それらから製造された標準化引張試験片を炉中、かなりの長時間、様々な温度に置いた。試料を様々な時間で炉から取り出した後、引張試験で熱老化挙動

（heat ageing behavior）について試験した。特に興味深かったのは、力学的な値（一方で引張弾性率および他方で引裂強さ）が減少する可能性があるということであった。当該値はＩＳＯ標準５２７（ISO Standard 527）に従って常態引張試験片（dry tensile test specimens）について測定した。

【００３９】

【表３】

130℃での熱老化:

| | 引張弾性率 [MPa] | | |
|---|---|---|---|
| 時間 [h] | 外層　黒 | 内層　黒 | サントプレーネ™黒 |
| 0 | 1516 | 166 | 86 |
| 8 | 1437 | 158 | 70 |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 1536 | 181 | 90 |
| 500 | 1500 | 206 | 152 |
| 1000 | 1587 | 218 | 178 |
| 0 | 100% | 100% | 100% |
| 8 | 95% | 95% | 81% |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 101% | 109% | 105% |
| 500 | 99% | 124% | 177% |
| 1000 | 105% | 131% | 207% |

【００４０】

「黒」という所見は試験片の外観に関するものであり、黒色に起因する。当該材料は一般にすすも含有し得る。

【００４１】

【表４】

150℃での熱老化:

| | 引張弾性率[MPa] | | |
|---|---|---|---|
| 時間　[h] | 外層　黒 | 内層　黒 | サントプレーネ™黒 |
| 0 | 1516 | 166 | 86 |
| 8 | 1437 | 134 | 92 |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 1536 | 166 | 94 |
| 500 | 1530 | 251 | 168 |
| 1000 | 1648 | 140 | 273 |
| 0 | 100% | 100% | 100% |
| 8 | 95% | 81% | 107% |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 101% | 100% | 109% |
| 500 | 101% | 151% | 195% |
| 1000 | 109% | 84% | 317% |

【００４２】

注目すべきことは、試験された全ての層材料が１３０℃または１５０℃の温度での１００００時間にわたる貯蔵によく耐えたということである。

【００４３】

【表５】
170℃での熱老化:

| | 引張弾性率[MPa] | |
|---|---|---|
| 時間[h] | 外層　黒 | 内層　黒 |
| 0 | 1516 | 166 |
| 8 | 1426 | 213 |
| 48 | – | – |
| 150 | 1605 | 114 |
| 500 | 1603 | 177 |
| 1000 | 1725 | 175 |
| 0 | 100% | 100% |
| 8 | 94% | 128% |
| 48 | – | – |
| 150 | 106% | 69% |
| 500 | 106% | 107% |
| 1000 | 114% | 105% |

【００４４】
試験された層材料は、１７０℃であっても、１０００時間にわたる貯蔵に耐えた（１５０時間後の内層の弾性率は明らかに孤立値（outlier）であった）。しかしながら、サントプレーネ$^{TM}$の場合、サントプレーネ$^{TM}$は融点が約１６２℃であるために溶融するので、この測定をもはや別個に行うことはできなかった。
【００４５】
これらの結果から、本発明に係る２層プラスチックチューブ部品に従って製造された加圧流体導管は短期ピーク温度（short-term peak temperatures）１７５℃に耐えることができ、このためＰＳＡ標準Ｂ２２　６１４２の温度等級１５０℃の要求を満たすことができると判断できる。
【００４６】
【表６】
130℃での熱老化:

| | 引裂強さ[MPa] | | |
|---|---|---|---|
| 時間[h] | 外層　黒 | 内層　黒 | サントプレーネ™黒 |
| 0 | 41 | 13 | 8 |
| 8 | 39 | 13 | 8 |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 38 | 14 | 8 |
| 500 | 36 | 14 | 8 |
| 1000 | 37 | 15 | 8 |
| 0 | 100% | 100% | 100% |
| 8 | 95% | 100% | 100% |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 93% | 108% | 100% |
| 500 | 88% | 108% | 100% |
| 1000 | 90% | 115% | 100% |

【００４７】
注目すべきことは、試験された全ての層材料が１３０℃の温度での１０００時間にわたる貯蔵によく耐えたということである。

【００４８】
【表７】
150℃での熱老化:

| | 引裂強さ [MPa] | | |
|---|---|---|---|
| 時間[h] | 外層　黒 | 内層　黒 | サントプレーネ™黒 |
| 0 | 41 | 13 | 8 |
| 8 | 38 | 13 | 7 |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 38 | 14 | 7 |
| 500 | 36 | 6 | 4 |
| 1000 | 37 | 6 | 3 |
| 0 | 100% | 100% | 100% |
| 8 | 93% | 100% | 88% |
| 48 | – | – | – |
| 150 | 93% | 108% | 88% |
| 500 | 88% | 46% | 50% |
| 1000 | 90% | 46% | 38% |

【００４９】
注目すべきことは、試験された層材料（サントプレーネ$^{TM}$を除く）が１５０℃の温度での１０００時間にわたる貯蔵に実際によく耐えたということである。内層はまだ許容範囲内である。
【００５０】
【表８】
170℃での熱老化:

| | 引張弾性率[MPa] | |
|---|---|---|
| 時間[h] | 外層　黒 | 内層　黒 |
| 0 | 41 | 13 |
| 8 | 40 | 12 |
| 48 | – | – |
| 150 | 35 | 7 |
| 500 | 37 | 4 |
| 1000 | 45 | 4 |
| 0 | 100% | 100% |
| 8 | 98% | 92% |
| 48 | – | – |
| 150 | 85% | 54% |
| 500 | 90% | 31% |
| 1000 | 110% | 31% |

【００５１】
注目すべきことは、試験された全ての層材料が１７０℃の温度での１０００時間にわたる貯蔵に耐えるわけではないということである。しかしながら、この程度の高さの短期ピーク温度にとって、内層の結果はまだ十分である。サントプレーネ$^{TM}$は、上記で詳しく述べた理由より、融点が１７０℃未満にあるので、この温度で別個に測定することができなかった。
【００５２】
さらに、１５０℃等級に従う本発明の完全２層プラスチックパイプによる結果を示す。

以下、エコシスＣ１５０（ECOSYS C150）と呼ぶものとする。

【００５３】

【表９】

プラスチックパイプ:

| エコシス C150 2層 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 試験 | 原パイプ | 95°C/150°Cで500時間 | 95°C/150°Cで750時間 | 極限条件下で1000時間 |
| 接着試験 | ok | ok | ok | ok |
| 低温衝撃(Impact cold) | ok | ok | ok | ok |
| 23°C/3 barでの耐漏(Tightness) | - | ok | ok | ok |
| 136°C/3 barでの耐漏(Tightness) | ok | ok | ok | ok |
| 136°C [bar]での破裂圧 | 7.3 | 6.6 | 6.7 | 7.5-8.2 |
| 柔軟性試験 | - | 柔軟 | 柔軟 | 柔軟 |

【００５４】

未処理の原パイプならびに内部温度９５℃（流体充填）および周囲温度１５０℃（空気）に５００時間または７５０時間露出させた処理パイプについて上記の試験を行った。１０００時間にわたる極限条件では、パイプを、内部温度１３５℃（流体充填）および周囲温度１５０℃（空気）に露出させた。表２Ａおよび表２Ｂに記載の材料から本発明に従って製作された２層パイプは当該試験に耐えた。当然に満足する条件については試験しなかった。

【００５５】

本発明に係る２層プラスチックチューブ部品の応用としては、加圧流体導管（液体用、スチーム用またはガス用）、特に冷却液導管、好ましくは自動車の冷却液導管として設置または運転される配管系統（pipelines）および／またはパイプ系統（hose lines）を製造することが挙げられる。従って、本発明に係る２層プラスチックチューブ部品は自動車用流体導管として使用されることが好ましい。当該流体導管は冷却系統（cooling line）として使用されることが特に好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者　マルク・プフレクハル
スイス７０１３ドーマット／エムス、ガッサ・スト５９番

審査官　河原　肇

(56)参考文献　国際公開第２００６／１０７０９６（WO，Ａ１）
特開２００４－０３４７０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－００６２７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２４７３４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２４６８８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　　１／００－　４３／００
Ｆ１６Ｌ　　９／００－　１１／２６