

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4479552号
(P4479552)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010.3.26)

(51) Int.Cl.

F I

F 1 6 L 11/04 (2006.01)**B 3 2 B 1/08 (2006.01)****B 3 2 B 15/08 (2006.01)****C 2 3 C 14/06 (2006.01)****C 2 3 C 14/08 (2006.01)**

F 1 6 L 11/04

B 3 2 B 1/08

B 3 2 B 15/08

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/08

B

M

N

N

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-82225 (P2005-82225)
 (22) 出願日 平成17年3月22日 (2005.3.22)
 (65) 公開番号 特開2006-266318 (P2006-266318A)
 (43) 公開日 平成18年10月5日 (2006.10.5)
 審査請求日 平成19年9月13日 (2007.9.13)

(73) 特許権者 000219602
 東海ゴム工業株式会社
 愛知県小牧市東三丁目1番地
 (74) 代理人 100079382
 弁理士 西藤 征彦
 (72) 発明者 笹井 建典
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

審査官 佐藤 正浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホースおよびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

管状の内側樹脂層と、この内側樹脂層の外周に形成された金属めっき層と、この金属めっき層の外周に形成された外側樹脂層とを備えたホースであって、上記内側樹脂層と金属めっき層との間に、クロム系酸化膜と金属膜とを備えた多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜が上記内側樹脂層の外周面上に位置決めされ、上記多層膜のうちの金属膜の外周面上に上記金属めっき層が位置決めされ、かつ、上記金属めっき層と外側樹脂層との間に、クロム系酸化膜を備えた単層膜もしくは多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜の外周面上に上記外側樹脂層が位置決めされていることを特徴とするホース。

【請求項 2】

上記請求項 1 記載のホースの製法であって、内側樹脂層の外周面に、スパッタリング、イオンプレーティングおよび真空蒸着からなる群から選ばれた少なくとも一つの物理蒸着法により、クロム系酸化膜を形成する工程と、このクロム系酸化膜の外周に、上記物理蒸着法により、金属膜を形成する工程と、この金属膜の外周面に金属めっき層を形成した後、この金属めっき層の外周面に、上記物理蒸着法により、クロム系酸化薄膜を備えた単層膜もしくは多層膜を形成する工程と、その多層膜のうちのクロム系酸化膜の外周面に外側樹脂層を形成する工程とを備えていることを特徴とするホースの製法。

【請求項 3】

請求項 2 記載のホースの製法において、上記内側樹脂層の外周に上記金属膜を形成した

後から、その金属膜の外周面に金属めっき層を形成する工程に移るまでが、不活性ガスの雰囲気下で行われるホースの製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂層の中に金属めっき層が形成された構造を有するホースおよびその製法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば、自動車用の燃料ホースとしては、燃料低透過性を向上させるために、その燃料ホースを構成する周壁（樹脂層）の中に、中間層として、燃料低透過性を有する金属めっき層が形成されたものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

上記金属めっき層を内蔵するホースは、つぎのようにして作製される。すなわち、まず、タルクを配合した樹脂を用いて、管状の内側樹脂層を押出成形する。ついで、その内側樹脂層の外周面をパラジウム触媒含有エッチング溶液を用いてエッチングする。これにより、内側樹脂層の外周面に存在するタルクを取り除き、その取り除き跡の凹部を形成するとともに、内側樹脂層の外周面（上記凹部の表面を含む）にパラジウムを定着させる。つぎに、無電解めっきにより、上記内側樹脂層の外周面に金属めっき層を形成する。この金属めっき層は、上記凹部によるアンカー効果により、上記内側樹脂層の外周面に、より強力に接着する。その後、その金属めっき層の外周面に、管状の外側樹脂層を押出成形する。このようにして、上記ホースが作製される。

【0004】

すなわち、上記ホースでは、金属めっき層を形成するにあたって、上記アンカー効果を発現させるために、内側樹脂層の形成材料にタルクを配合している。

【特許文献1】特開平8-269723号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、タルクが含有された樹脂部材（上記内側樹脂層）は、割れ易く、例えば、上記ホースをかしめる時やコネクタに圧入する時に、上記内側樹脂層が割れるおそれがある。また、上記ホースの製法においては、エッチングおよびパラジウム定着に、かなりの時間を要し（数十分間程度）、インライン化が困難になっている。しかも、上記エッチングは、環境面で好ましくない。また、上記金属めっき層の外周面に直接、樹脂層（外側樹脂層）を形成すると、金属めっき層と外側樹脂層との接着力が弱く、製品（ホース）の信頼性に欠ける。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、樹脂層の外周に金属めっき層を形成する場合でも、その樹脂層にタルクを含有させる必要がなく、そのため、金属めっき層の形成に先立つエッチングおよびパラジウム定着という時間をかなり要する工程が不要となり、しかも、金属めっき層と外側樹脂層との接着力を向上させることができるホースおよびその製法の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するため、本発明は、管状の内側樹脂層と、この内側樹脂層の外周に形成された金属めっき層と、この金属めっき層の外周に形成された外側樹脂層とを備えたホースであって、上記内側樹脂層と金属めっき層との間に、クロム系酸化膜と金属膜とを備えた多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜が上記内側樹脂層の外周面上に位置決めされ、上記多層膜のうちの金属膜の外周面上に上記金属めっき層が位置決めされ、かつ、上記金属めっき層と外側樹脂層との間に、クロム系酸化膜を備えた単層膜も

しくは多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜の外周面上に上記外側樹脂層が位置決めされているホースを第1の要旨とする。

【0008】

また、本発明は、上記ホースの製法であって、内側樹脂層の外周面に、スパッタリング、イオンプレーティングおよび真空蒸着からなる群から選ばれた少なくとも一つの物理蒸着法により、クロム系酸化膜を形成する工程と、このクロム系酸化膜の外周に、上記物理蒸着法により、金属膜を形成する工程と、この金属膜の外周面に金属めっき層を形成した後、この金属めっき層の外周面に、上記物理蒸着法により、クロム系酸化薄膜を備えた単層膜もしくは多層膜を形成する工程と、その多層膜のうちのクロム系酸化膜の外周面に外側樹脂層を形成する工程とを備えているホースの製法を第2の要旨とする。

10

【0009】

すなわち、本発明のホースは、内側樹脂層と金属めっき層との間に、クロム系酸化膜と金属膜とを備えた多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜が上記内側樹脂層の外周面上に位置決めされ、上記多層膜のうちの金属膜の外周面上に上記金属めっき層が位置決めされている。この構造において、上記クロム系酸化膜と金属膜とは、金属めっき層の形成に先立って、内側樹脂層の外周に、スパッタリング等の物理蒸着法により形成される。このため、金属めっき層を形成するために従来必要であった、内側樹脂層へのタルクの含有、内側樹脂層の外周面に対するエッチングおよびパラジウム定着が、本発明では不要になる。その結果、内側樹脂層が割れ難くなり、ホースの製造過程においては、生産性が向上する。また、上記内側樹脂層と金属めっき層との間の構造では、内側樹脂層とクロム系酸化膜との接着力が強く、そのクロム系酸化膜と金属膜との接着力が強く、その金属膜と金属めっき層との接着力が強くなっている。このため、内側樹脂層と金属めっき層との接着力が強くなっている。また、上記金属膜を形成することにより、金属めっき層は、電解および無電解のいずれの方法でも形成することができる。さらに、上記金属めっき層と外側樹脂層との間には、クロム系酸化膜を備えた単層膜もしくは多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜の外周面上に上記外側樹脂層が位置決めされている。このように、金属めっき層にクロム系酸化膜を介して外側樹脂層が形成されている構造では、上記金属めっき層と外側樹脂層との接着力が強くなっている。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明のホースは、内側樹脂層と金属めっき層との間に、クロム系酸化膜と金属膜とを備えた多層膜が形成され、その多層膜のうちのクロム系酸化膜が上記内側樹脂層の外周面上に位置決めされ、上記多層膜のうちの金属膜の外周面上に上記金属めっき層が位置決めされている。このため、本発明のホースでは、内側樹脂層にタルクを含有させる必要がなく、これにより、内側樹脂層が割れ難くなっている。また、上記クロム系酸化膜と金属膜とを備えた多層膜により、内側樹脂層と金属めっき層との接着力が強くなっている。さらに、金属めっき層と外側樹脂層との間には、クロム系酸化膜を備えた単層膜もしくは多層膜が形成され、そのうちのクロム系酸化膜の外周面上に上記外側樹脂層が位置決めされているため、金属めっき層と外側樹脂層との接着力が強くなっている。したがって、製品（ホース）の信頼性を充分に得ることができる。

30

40

【0011】

また、本発明のホースの製法は、内側樹脂層の外周面に、スパッタリング等の物理蒸着法により、クロム系酸化膜を形成し、このクロム系酸化膜の外周に、上記物理蒸着法により、金属膜を形成する。そして、この金属膜の外周面に、金属めっき層を形成する。このため、金属めっき層の形成にあたって、内側樹脂層へのタルク含有を不要にすることができる。その結果、内側樹脂層を割れ難くすることができる。しかも、かなりの時間を要する、内側樹脂層の外周面に対するエッチング工程およびパラジウム定着工程も不要にすることができる。このため、生産性を向上させることができる。また、上記金属めっき層は、上記金属膜の形成により、電解および無電解のいずれの方法でも形成することができる。

50

【 0 0 1 2 】

特に、上記内側樹脂層の外周面に上記金属膜を形成した後から、その金属膜の外周面に金属めっき層を形成する工程に移るまでが、不活性ガスの雰囲気下で行われる場合には、上記金属膜の外周面に酸化皮膜が形成されることなく、上記金属めっき層が形成されるため、上記金属膜の外周面の酸化皮膜を除去する必要がなく、生産性をより向上させることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

つぎに、本発明の実施の形態を図面にもとづいて詳しく説明する。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、本発明のホースの一実施の形態を示している。この実施の形態のホースは、6 層構造の管状のものであり、内側から順に、内側樹脂層 1，クロム系酸化膜 A，金属膜 B，金属めっき層 2，クロム系酸化膜 A および外側樹脂層 3 が形成されている。

【 0 0 1 5 】

上記ホースは、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、内側樹脂層 1 を押出成形する。ついで、この内側樹脂層 1 の外周面に、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着等の物理蒸着法により、クロム系酸化膜 A を形成する。つづいて、このクロム系酸化膜 A の外周面に、上記スパッタリング等の物理蒸着法により、金属膜 B を形成する。つぎに、この金属膜 B の外周面に、電解めっきまたは無電解めっきにより、金属めっき層 2 を形成する。ついで、この金属めっき層 2 の外周面に、上記スパッタリング等の物理蒸着法により、クロム系酸化膜 A を形成する。そして、このクロム系酸化膜 A の外周面に、外側樹脂層 3 を押出成形する。このようにして、上記ホースを作製することができる。

【 0 0 1 6 】

なお、内側樹脂層 1 の外周面には、クロム系酸化膜 A の形成に先立って、そのクロム系酸化膜 A と内側樹脂層 1 との接着力を高めるために、プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線処理等の前処理を行ってもよい。

【 0 0 1 7 】

上記ホースの製法において、金属膜 B の形成（スパッタリング等の物理蒸着法）は、減圧した反応炉内で行われ、その後の金属めっき層 2 の形成（電解めっきまたは無電解めっき）は、めっき液内で行われる。このため、金属膜 B を形成した後から、めっき液に浸ける（金属めっき層 2 を形成する工程に移る）までは、金属膜 B が空気（酸素）に触れないよう、不活性ガス（窒素ガス等）の雰囲気下で行われることが好ましい。これにより、金属膜 B の外周面に酸化皮膜が形成されることなく、金属めっき層 2 が形成されるため、金属膜 B と金属めっき層 2 との接着力が強くなり、しかも、その酸化皮膜の除去作業が不要であるからである。これに対して、上記不活性ガスの雰囲気下で行われない場合は、金属膜 B が空気（酸素）に触れるため、金属膜 B の表面に酸化皮膜が形成され、この酸化皮膜を介して上記金属めっき層 2 が形成することができない。このため、その金属めっき層 2 を形成するために、上記酸化皮膜を除去するためのエッチング等の処理が必要となり、少し時間を要する（10～20 分間程度）。

【 0 0 1 8 】

このように、上記ホースでは、金属めっき層 2 の形成に先立って、内側樹脂層 1 の外周面に、スパッタリング等の物理蒸着法により、クロム系酸化膜 A と金属膜 B とを形成している。これにより、金属めっき層 2 を形成するために従来必要であった、内側樹脂層へのタルクの含有、内側樹脂層の外周面に対するエッチングおよびパラジウム定着を不要にしている。

【 0 0 1 9 】

すなわち、従来のように内側樹脂層にタルクを含有させると、内側樹脂層が割れ易く、製品の信頼性に欠けていた。これに対して、本発明のホースのように、金属めっき層 2 の形成に先立って、内側樹脂層 1 の外周面に、上記物理蒸着法により、クロム系酸化膜 A と

10

20

30

40

50

金属膜 B とを形成すると、内側樹脂層 1 にタルクを含有させる必要がなくなり、その内側樹脂層 1 が割れ難くなっている。

【 0 0 2 0 】

しかも、従来行っていた内側樹脂層の外周面に対するエッチングおよびパラジウム定着には、かなりの時間（数十分間程度）を要し、生産性悪化の原因となっていた。これに対して、本発明のホースでは、上記のように、金属めっき層 2 の形成に先立って、内側樹脂層 1 の外周面に、上記物理蒸着法により、クロム系酸化膜 A と金属膜 B とを形成しているため、上記エッチングおよびパラジウム定着を行う必要がない。そして、上記クロム系酸化膜 A および金属膜 B の形成には、あまり時間を要さない（2 ～ 3 分間程度）。このため、本発明のホースの製法では、生産性が向上する。

10

【 0 0 2 1 】

また、上記内側樹脂層 1 と金属めっき層 2 との間においては、クロム系酸化膜 A は、樹脂（内側樹脂層 1）との接着力が強く、金属膜 B との接着力も強い。しかも、その金属膜 B と金属めっき層 2 との接着力も金属同士であるため強くなっている。これらのため、内側樹脂層 1 と金属めっき層 2 との接着力は、強くなっている。

【 0 0 2 2 】

さらに、上記金属めっき層 2 と外側樹脂層 3 との間においては、クロム系酸化膜 A は、金属めっき層 2 との接着力が強く、外側樹脂層 3 との接着力も強くなっている。このため、金属めっき層 2 と外側樹脂層 3 との接着力も強くなっている。

【 0 0 2 3 】

つぎに、上記ホースの寸法ならびにホースを構成する内側樹脂層 1，クロム系酸化膜 A，金属膜 B，金属めっき層 2 および外側樹脂層 3 の寸法等について説明する。すなわち、上記ホースおよび各層等の寸法は、ホースの用途等によって異なり、特に限定されないが、例えば、上記ホースが燃料ホースの場合は、ホースの内径（内側樹脂層 1 の内径）は、2 ～ 40 mm（好ましくは 2.5 ～ 36 mm）の範囲内に設定され、ホースの外径（外側樹脂層 3 の外径）は、3 ～ 44 mm（好ましくは 4 ～ 40 mm）の範囲内に設定される。そして、内側樹脂層 1 の厚みは、0.02 ～ 1.0 mm（好ましくは 0.05 ～ 1.0 mm）の範囲に設定される。また、クロム系酸化膜 A および金属膜 B の厚みは、それぞれ、5 nm ～ 10 μm（好ましくは 10 nm ～ 3 μm）の範囲内に設定される。膜厚が薄すぎると、均一に成膜することが困難となり、燃料低透過性や層間接着性が劣る傾向がみられ、逆に膜厚が厚すぎると、割れ易くなり、コスト的にも高くなるからである。また、金属めっき層 2 の厚みは、1 ～ 500 μm（好ましくは 1 ～ 100 μm）の範囲に設定される。また、外側樹脂層 3 の厚みは、0.2 ～ 1.5 mm（好ましくは 0.3 ～ 1.0 mm）の範囲内に設定される。

20

30

【 0 0 2 4 】

つぎに、上記ホースを構成する内側樹脂層 1，クロム系酸化膜 A，金属膜 B，金属めっき層 2 および外側樹脂層 3 の形成材料等について説明する。

【 0 0 2 5 】

上記内側樹脂層 1 の形成材料は、ホースの用途や中空部に流す流体の種類等によって異なり、特に限定されないが、例えば、上記ホースを、燃料や冷媒に対する耐透過性に優れた低透過樹脂ホースとして使用する場合は、ポリアリーレンスルフィド（PAS）樹脂，ポリアミド樹脂，ポリアミドイミド樹脂，ポリイミド樹脂，ポリエステル樹脂等が用いられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、低透過性能に優れるとともに、外周面に形成されるクロム系酸化膜 A との層間接着性に優れるという観点から、PAS 樹脂，ポリアミド樹脂が好適に用いられる。

40

【 0 0 2 6 】

特に、上記 PAS 樹脂のなかでも、コスト面等の観点から、ポリフェニレンスルフィド（PPS）樹脂が好ましい。また、上記ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド 6（PA6），ポリアミド 66（PA66），ポリアミド MXD6，ポリアミド 9T（PA9T），ポリアミド 6T（PA6T）等があげられる。また、上記ポリエステル樹脂とし

50

ては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）等があげられる。

【0027】

上記クロム系酸化膜Aの金属材料としては、特に限定されないが、例えば、酸化クロム、またはクロムを含有する金属の酸化物〔例えば、ステンレス（SUS）酸化物、ニッケル-クロム酸化物等〕があげられ、クロム以外の異種金属、もしくはクロム系酸化物以外の金属酸化物等を併用しても差し支えない。上記クロム系酸化膜Aは、上記物理蒸着法により、クロムもしくはクロム含有合金材料を成膜時に酸素と反応させるか、もしくはクロム含有酸化物材料を用いて成膜すること等によって形成することができる。

10

【0028】

上記金属膜Bの金属材料としては、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、マグネシウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、クロム、ステンレス、タンタル、コバルト、パラジウム、金、プラチナ、銀、炭素、シリコン、モリブデン、タングステン、セレン、錫、インジウム、亜鉛、バナジウム、ジルコン、イットリウムもしくはこれらの合金等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、金属めっき層2およびクロム系酸化膜Aとの接着性、成膜速度の観点から、ニッケル-クロム合金、クロム、ステンレスが好ましい。

【0029】

上記金属めっき層2に用いる金属材料としては、特に限定はないが、例えば、ニッケル、銅、銀、金、クロム、アルミニウム、亜鉛、錫、コバルト、タングステン、白金、パラジウムおよびこれらの2種以上の元素を含む合金材料等があげられる。これらのなかでも、耐振動性、耐腐食性の観点から、ニッケル、ニッケル合金が好ましい。また、上記金属めっき層2の形成は、電解めっきでも無電解めっきでもよいが、上記金属膜Bとの接着力を高める観点から、電解めっきが好ましい。

20

【0030】

上記外側樹脂層3の形成材料も、特に限定されないが、内周面に形成されているクロム系酸化膜Aとの層間接着性に優れるという観点から、ポリアミド樹脂が好ましい。特に、上記ホースを、自動車の燃料ホース等に用いる場合は、耐塩化カルシウム性、耐候性、耐衝撃性等の観点から、ポリアミド11（PA11）、ポリアミド12（PA12）、ポリアミド610（PA610）、ポリアミド612（PA612）等の脂肪族ポリアミド樹脂、もしくはこれらとポリエーテルとの共重合体、例えば、ポリアミド6-ポリエーテル共重合体、ポリアミド12-ポリエーテル共重合体等がより好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

30

【0031】

なお、上記実施の形態では、内側樹脂層1と金属めっき層2との間に、内側から順にクロム系酸化膜Aと金属膜Bとの2層を介在させたが、内側樹脂層1の外周面にクロム系酸化膜Aが形成され、金属膜Bの外周面に金属めっき層2が形成されていれば、他でもよく、例えば、4層（クロム系酸化膜A/金属膜B/クロム系酸化膜A/金属膜B）、6層（クロム系酸化膜A/金属膜B/クロム系酸化膜A/金属膜B/クロム系酸化膜A/金属膜B）等を介在させてもよい。また、金属めっき層2と外側樹脂層3との間についても、上記実施の形態では、クロム系酸化膜Aの1層を介在させたが、金属めっき層2との接着力が強く、クロム系酸化膜Aの外周面に外側樹脂層3が形成されていれば、他でもよく、例えば、2層（金属膜B/クロム系酸化膜A）、3層（クロム系酸化膜A/金属膜B/クロム系酸化膜A）、4層（金属膜B/クロム系酸化膜A/金属膜B/クロム系酸化膜A）等を介在させてもよい。

40

【0032】

また、内側樹脂層1の内周面側、外側樹脂層3の外周面側に、他の層を形成しても差し支えない。

【0033】

50

本発明のホースは、自動車や輸送機器（飛行機，フォークリフト，ショベルカー，クレーン等の産業用輸送車両、鉄道車両等）等に用いられる、ガソリン，アルコール混合ガソリン（ガソホール），アルコール，水素，軽油，ジメチルエーテル，ディーゼル，CNG（圧縮天然ガス），LPG（液化石油ガス）等の燃料輸送用ホース、エアコン・ラジエター等に用いられるフロン，代替フロン，水，二酸化炭素等の冷媒輸送用ホース、または、様々な機器に用いられている流体圧ホース等に好適に用いられる。

【実施例】

【0034】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0035】

まず、下記に示す、内側樹脂層および外側樹脂層の形成材料、ならびに電解めっき用のワット浴（めっき液）を準備した。

【0036】

〔PPS樹脂（内側樹脂層の形成材料）〕

東レ社製、トレリナA670X01

【0037】

〔PA12樹脂（外側樹脂層の形成材料）〕

PA12（エムス社製、グリルアミドL25AH、末端アミノ基濃度：60μ当量/g）

【0038】

〔ワット浴の液組成，pH，温度〕

硫酸ニッケル	: 250 g / リットル
塩化ニッケル	: 45 g / リットル
ほう酸	: 40 g / リットル
ピット防止剤（奥野製薬工業社製、アクナH）	: 2 ml / リットル
一次光沢剤（奥野製薬工業社製、Mu-2）	: 5 ml / リットル
pH : 4.2	
温度 : 50	

【0039】

つぎに、上記形成材料等を用いて、下記のように、燃料輸送用ホースを作製した。

【0040】

〔実施例1～3〕

まず、上記PPS樹脂を用いて、内側樹脂層を押出成形した。ついで、この内側樹脂層の外周面に、DCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、後記の表2に示す条件にて、スパッタリングにより、クロム系酸化膜を形成し、つづいて、後記の表2に示す条件にて、スパッタリングにより、金属膜を形成した。その後、それを、窒素ガス雰囲気下で、上記DCマグネトロンスパッタリング装置から取り出し、すぐに、上記ワット浴に浸けた。そして、上記金属膜の外周面に、上記ワット浴にて、電流密度1A/dm²で5分間、電解めっきを行い、ニッケルめっき層（金属めっき層）を形成した。つぎに、それを上記ワット浴から取り出し、ニッケルめっき層の外周面を乾燥させた後、そのニッケルめっき層の外周面に、DCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、後記の表2に示す条件にて、スパッタリングにより、クロム系酸化膜を形成した。そして、このクロム系酸化膜の外周面に、外側樹脂層を押出成形した。このとき、内側樹脂層から外側樹脂層までの全体の厚みが1.5mmになるようにした。このようにして、図1に示す6層構造の燃料輸送用ホース（内径33mm、外径36mm）を作製した。

【0041】

〔比較例1〕

まず、上記PPS樹脂を用いて、内側樹脂層を押出成形した。ついで、この内側樹脂層を上記ワット浴に浸け、この内側樹脂層の外周面に直接、上記実施例と同様にして電解めっきを行ったが、ニッケルめっき層（金属めっき層）は形成されなかった。そこで、上記

10

20

30

40

50

内側樹脂層をアルカリニッケル液（奥野製薬工業社製、TMP - 化学ニッケル）に浸け、40 で5分間、無電解ニッケルめっきを行ったが、ニッケルめっき層（金属めっき層）は形成されなかった。そして、この内側樹脂層のみからなる燃料輸送用ホース（内径33mm、外径33.2mm）を比較例1とした。

【0042】

〔比較例2〕

まず、上記PPS樹脂を用いて、内側樹脂層を押出成形した。ついで、この内側樹脂層の外周面に、DCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、後記の表2に示す条件にて、スパッタリングにより、Ni-Cr金属膜のみを形成した。それ以降は、上記実施例と同様にして、ニッケルめっき層（金属めっき層）、クロム系酸化膜、外側樹脂層を順に形成した。このようにして、5層構造の燃料輸送用ホース（内径33mm、外径36mm）を作製した。

10

【0043】

〔比較例3〕

まず、上記PPS樹脂を用いて、内側樹脂層を押出成形した。ついで、この内側樹脂層の外周面に直接、上記実施例と同様にして外側樹脂層を押出成形した。このようにして、2層構造の燃料輸送用ホース（内径33mm、外径36mm）を作製した。

【0044】

このようにして得られた実施例1～3および比較例2, 3の各燃料輸送用ホースを用い、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1に併せて示した。

20

【0045】

〔透過係数〕

上記各燃料輸送用ホースを長手方向に切り開いた後、直径56mmの円盤状に打ち抜き、各サンプルを作製した。そして、差圧式・蒸気透過率測定装置（GTRテック社製、GTR-30XATG）を用いて、上記サンプルにおける、市販レギュラーガソリンと、エタノールとを90：10（体積割合）で混合したアルコール添加ガソリンの透過係数を、40 で2週間測定した。なお、表中の透過係数は、2週間後の数値を示す。

【0046】

〔剥離強度〕

30

各燃料輸送用ホースを10mm幅で短冊状に切断して、サンプルを作製した。そして、各サンプルの先端部の各層を剥離し、その剥離した内側樹脂層と金属めっき層の各層の先端部を引張試験機（オリエンテック社製）の各チャックに挟み、引張速度50mm/分の条件で、内側樹脂層/金属めっき層間の180度剥離強度（N/cm）を測定した。同様にして、金属めっき層/外側樹脂層間（比較例3は、内側樹脂層/外側樹脂層間）の180度剥離強度（N/cm）を測定した。なお、剥離強度が20N/cm以上であれば、層間接着性が良好であると考えられる。

【0047】

【表 1】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
内側樹脂層	形成材料	P P S樹脂					
	厚み (mm)	0. 1					
クロム系酸化膜	形成材料	SUS310S酸化膜	Ni-Cr酸化膜	C r O _x	—	—	—
	厚み (μ m)	0. 0 5					
金属膜	形成材料	SUS310S	Ni-Cr	C r	—	Ni-Cr	—
	厚み (μ m)	0. 0 5				0. 0 5	
金属めっき層	形成材料	N i			* 1	N i	—
	厚み (μ m)	1 0				1 0	
クロム系酸化膜	形成材料	SUS310S酸化膜	Ni-Cr酸化膜	C r O _x	—	Ni-Cr酸化膜	—
	厚み (μ m)	0. 0 5				0. 0 5	
外側樹脂層	形成材料	P A 1 2樹脂			—	P A 1 2樹脂	
	厚み (mm)	全体の厚みが1. 5mmになるよう調整					
透過係数 (mg・mm/cm ² /day/atm)		0 検出不能	0 検出不能	0 検出不能	—	0 検出不能	0.012
剥離強度 (N/cm)	内側樹脂層／ 金属めっき層	剥離不能	剥離不能	剥離不能	—	3	0 (内側樹脂層／ 外側樹脂層)
	金属めっき層 ／外側樹脂層	2 5	3 0	3 2	—	2 9	

*1：ニッケルめっき（電解および無電解）を試みたが、めっき層は形成されなかった。

Ni-Cr（実施例2，比較例2）の重量比 Ni:Cr = 60:40

【表 2】

	SUS310S 酸化膜	Ni-Cr 酸化膜	CrO _x	SUS310S	Ni-Cr	Cr
到達圧力 (mPa)	9.6	19.6	23.5	8.6	6.5	14.5
Ar 流量 *2	100	100	100	100	100	100
O ₂ 流量 *2	30	30	30	——	——	——
反応ガス圧 (Pa)	0.42	0.42	0.42	0.38	0.37	0.38
印加電力 (kW)	2	2	2	2	2	2

*2：単位 (×10⁻³リットル/分、at 1気圧、25℃)

【0049】

上記結果から、実施例1～3の燃料輸送用ホースは、ガソリン低透過性および層間接着性に優れていることがわかる。そして、比較例1から、内側樹脂層の外周面に何も処理しなければ、金属めっき層を形成できないことがわかる。また、実施例1～3と比較例2との比較から、内側樹脂層の外周面にクロム系酸化膜を形成しなければ、内側樹脂層/金属めっき層間の剥離強度が小さく、その層間接着性に劣ることがわかる。また、比較例3の燃料輸送用ホースは、内側樹脂層と外側樹脂層とが接着されておらず、実施例1～3との比較からもガソリン低透過性に劣っていることがわかる。その理由は、クロム系酸化膜、金属膜および金属めっき層が形成されていないからであると判断できる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

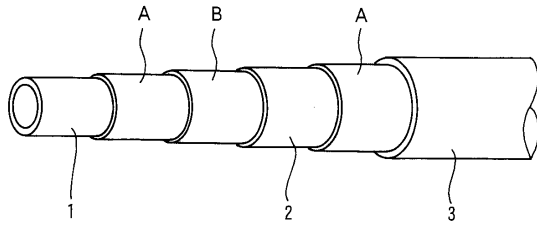
【図1】本発明のホースの一実施の形態を示す構成図である。

【符号の説明】

【0051】

- 1 内側樹脂層
- 2 金属めっき層
- 3 外側樹脂層
- A クロム系酸化膜
- B 金属膜

【図 1】



- | | |
|------------|-------------|
| 1 : 内側樹脂層 | A : クロム系酸化膜 |
| 2 : 金属めっき層 | B : 金属膜 |
| 3 : 外側樹脂層 | |

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	14/20	(2006.01)	C 2 3 C 14/20 A
C 2 3 C	28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00 D

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 2 7 2 5 6 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 2 0 9 2 8 9 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 9 6 2 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F 1 6 L	1 1 / 0 4
B 3 2 B	1 / 0 8
B 3 2 B	1 5 / 0 8
C 2 3 C	1 4 / 0 6
C 2 3 C	1 4 / 0 8
C 2 3 C	1 4 / 2 0
C 2 3 C	2 8 / 0 0