

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4450018号
(P4450018)

(45) 発行日 平成22年4月14日 (2010. 4. 14)

(24) 登録日 平成22年2月5日 (2010. 2. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

B 3 2 B 1/08 (2006. 01)

B 3 2 B 1/08

B

F 1 6 L 11/08 (2006. 01)

F 1 6 L 11/08

B 3 2 B 25/04 (2006. 01)

B 3 2 B 25/04

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-169951 (P2007-169951)
 (22) 出願日 平成19年6月28日 (2007. 6. 28)
 (65) 公開番号 特開2009-6574 (P2009-6574A)
 (43) 公開日 平成21年1月15日 (2009. 1. 15)
 審査請求日 平成21年5月27日 (2009. 5. 27)

(73) 特許権者 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 100102141
 弁理士 的場 基憲
 (72) 発明者 篠田 敦裕
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内
 (72) 発明者 熊谷 宏
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内

審査官 鴨野 研一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ホース

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステルを主成分とする樹脂を中間層とし、その内外層にゴムを配置して成る積層構造を備える多層ホースであって、内層がフッ素ゴムから成り、該フッ素ゴム層が上記中間層と直接積層されていることを特徴とする多層ホース。

【請求項 2】

上記中間層がポリブチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートの共重合体、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートの共重合体から成る群より選ばれた少なくとも1種の樹脂から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の多層ホース。

【請求項 3】

上記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン二元共重合フッ素ゴム、フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン-テトラフロロエチレン三元共重合フッ素ゴム、又はテトラフルオロエチレン-プロピレン-フッ化ビニリデン三元共重合フッ素ゴムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多層ホース。

【請求項 4】

イソオクタン：45%、トルエン：45%、エタノール：10%の体積比で混合した所定温度の液体を所定時間封入することによって、当該液体中に抽出されたヘキサン不溶分が $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか1つの項に記載の多層ホース。

【請求項 5】

10

20

外層がエピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、アクリルゴム（ACM）、エチレンアクリルゴム（AEM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CPE）、クロロプレンゴム（CR）、エチレンプロピレンゴム（EPM）及びエチレンプロピレンジエン（EPDM）から成る群より選ばれた少なくとも１種のゴムから成ることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つの項に記載の多層ホース。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

10

本発明は、例えば、自動車の燃料ホースとして好適に用いることができる積層ホースに関するものであって、更に詳しくは、アルコール混合燃料に対しても優れた耐燃料透過性を有すると共に、層間接着性に優れた多層ホースに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

米国を中心に、自動車燃料系からの炭化水素系蒸散ガスの規制が非常に厳しくなっており、これに対応する様々な構成の燃料系ゴムホースの開発が進められている。特に、接続パイプのシール性、耐燃料透過性、柔軟性などを成立させるために、内層及び外層にゴム材を配置し、中間層に耐燃料バリア性樹脂材を積層したゴムホースが一般的に提案されている。

20

【０００３】

例えば、内層にフッ素ゴム（FKM）あるいはアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）を配置し、中間層に燃料バリア層として、三元共重合フッ素樹脂THV（テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレンーフッ化ビニリデン）を配置し、外層にエピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）が配置されているものや、これら外層の上に更にクロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CPE）などが積層されている多層構造のホースが一般的となってきた（特許文献１参照）。

【特許文献１】特公表２００４－５０６５４８号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、これらフッ素樹脂を燃料バリア層とする積層ホースは、環境対応として拡大しているエタノール混合ガソリンに対する燃料バリア性を確保するため、燃料バリア層の肉厚を厚くする傾向にあるが、燃料バリア性を向上させるために燃料バリア層の肉厚を厚くすると、ホースの柔軟性や加工性が低下する。

すなわち、燃料バリア層が厚くなるに伴って、積層ホースの加工性確保と燃料バリア性の両立が課題となっている。

【０００５】

また、フッ素樹脂を燃料バリア層としていることから、内外ゴム層との接着性を確保するため、接着剤層を設けたり、プライマー処理を行ったり、内層ゴムに接着付与剤を配合したりする材料設計が採られるが、未反応の接着成分が燃料に抽出されることにより、周辺部品へ影響を与える懸念がある。

40

【０００６】

本発明は、燃料バリア層としてフッ素樹脂を用いた従来の積層ホースにおける上記課題に着目してなされたものであって、その目的とするところは、現状の耐燃料バリア技術に対しても優位な燃料バリア性能を有すると共に、内層ゴム層と強固な接着力を有し、アルコール混合燃料に対する燃料バリア性に優れた多層ホースを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

50

本発明者らは、上記目的を達成するため、材料や積層方法などについて鋭意検討を重ねた結果、燃料バリア層に所定のポリエステル樹脂を用い、その内側及び外側にゴム層を配設した多層構造とすることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は上記知見に基づくものであって、本発明の多層ホースは、ポリエステルを主成分とする樹脂を中間層とし、その内外層にゴムを配置して成る積層構造を備える多層ホースであって、内層がフッ素ゴムから成り、該フッ素ゴム層が上記中間層と直接積層されていることを特徴としている。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、例えばポリブチレンナフタレートやポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルを主成分とする樹脂を中間層とし、その内外層にゴムを配置して成る積層構造を備える多層ホースにおいて、内層がフッ素ゴムから成り、該フッ素ゴム層が上記中間層と直接積層されていることとしたため、内外ゴム層との接着性に優れ、しかもアルコール混合燃料に対する耐燃料透過性にも優れた多層ホースとすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明の多層ホースについて、さらに詳細、かつ具体的に説明する。

20

【0011】

本発明の多層ホースは、上記したように、アルコール混合燃料に対するバリア性と、ゴムに対する接着性に優れたポリエステルを主成分とする樹脂を中間層とし、その内外層にゴムを配置して成るものであり、中間層の肉厚を燃料バリア層としてフッ素樹脂を用いた従来のホースと同等、あるいはこれよりもさらに薄くすることができることから、柔軟性や加工性についての問題も解消されることになる。

【0012】

本発明の多層ホースにおいて、中間層を構成する樹脂としては、ポリエステルの主成分とするものが用いられるが、ここで言う「主成分」とは、ポリエステルの70%以上含有するものを意味する。

30

このような樹脂の具体例としては、ポリブチレンナフタレート（以下、「PBN」と略記する）あるいはその共重合体、ポリブチレンテレフタレート（以下、「PBT」と略記する）あるいはその共重合体、さらにはこれらをブレンドした樹脂を挙げることができる。

【0013】

本発明の多層ホースにおける内側のゴム層としては、例えばフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン二元共重合フッ素ゴムや、フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンープロピレンーフッ化ビニリデン三元共重合フッ素ゴム等のようなフッ素ゴムを用いることができ、中間層と内側のゴム層の間に中間層と異なる成分層が介在しないことが望ましい。

40

【0014】

すなわち、中間層としてのポリエステル樹脂とフッ素ゴムを直接積層して、加硫することによって強固な層間接着性とアルコール混合燃料に対する優れた燃料バリア性を確保することができる。

そして、強固な接着性が確保できることから、中間層の内側ゴムに接着性成分を混合したり、樹脂層表面に接着剤を塗布したりする必要がなく、これによって、燃料バリア性に優れ、強固な接着性を有し、しかも燃料に対する接着性成分の抽出性が低く、加工性に優れた多層ホースを提供することができる。

【0015】

一方、上記中間層の外側に位置するゴム層としては、エピクロルヒドリンゴム（ECO

50

）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、アクリルゴム（ACM）、エチレンアクリルゴム（AEM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CPE）、クロロプレンゴム（CR）、エチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエン（EPDM）の中から選択されるゴム材を配置することができる。

【0016】

なお、本発明の多層ホースは、中間層とその内外に配置された内層及び外層から成る3層構造を基本とするが、ポリエステルを主成分とする樹脂から成る中間層と、その内側にゴム材から成る内層を備えている限り、層数に限定はなく、要求される種々の性能に応じて、中間層や外層を多層構造としたり、中間層と外層の間に介在する層を設けたり、外層の外側に被複層を形成したりすることができる。

10

【0017】

本発明の多層ホースは、特に、上記のように接着性成分を混合したり、接着剤を塗布したりすることなく、中間層と内層ゴムとを直接積層することによって、接着性成分などの耐抽出性に優れたものとすることができるが、このような多層ホースの耐抽出性としては、イソオクタンとトルエンとエタノールを45：45：10の体積比で混合した液体を当該ホースに封入し、40℃にて168時間（1週間）放置した後、封入した液を取り出し、封入液に含まれる抽出物中のヘキサン不溶分が0.1mg/cm²以下であることが望ましい。

【0018】

本発明の多層ホースは、例えば、タンデム押し出し（ゴム層、樹脂層の多層押し出し）工法や、内層ゴムに中間層として位置付けられるポリエステル樹脂を巻き付ける工法によって多層構造の管状ホースを製造した後、加硫することによって得ることができる。

20

【0019】

本発明の多層ホースは、ポリエステルを主成分とする樹脂を中間層とし、その内外層にゴムを配置して成るものであり、特にアルコール混合燃料を用いた自動車の燃料ホースとして好適に用いられるが、ポリエステル樹脂をゴム材で挟持して成る積層構造は、ホース以外にも、例えばアルコールを含む種々の液体の容器や、供給用パイプ、保存タンクなどに広く適用することができる。また、燃料としては、ガソリン、ディーゼル、アルコール、LPガス、天然ガス、水素及びこれらの混合物が上げられるが特にこれらに限定されるものではない。

30

【実施例】

【0020】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0021】

（実施例1）

図1に示すような3層構造の多層ホースを作製するに当たり、内層（1A）としてフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレンーテトラフロロエチレン三元共重合フッ素ゴム（加硫系：パーオキサイド）、中間層（1B）としてPBN（帝人化成株式会社製：TQB-OT）、外層（1C）としてエピクロルヒドリンゴム（ECO）（加硫系：チオウレア）を用いた構成とし、工法としては、内層、中間層、外層を押し出して、管状ホースを得たのち、一次加硫（150℃にて30分）、二次加硫（160℃にて90分）の順番に加硫を行い、本例の3層構造の多層ホースを得た。

40

当該ホースの各層厚は、内層側からそれぞれ0.5mm、0.1mm、3.4mmとし、ホース外径は32.4mm、ホース内径は24.4mm、ホース長さは300mmとした。

【0022】

（実施例2）

内層（1A）をフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン二元共重合フッ素ゴム（加硫系：パーオキサイド）、中間層（1B）をPBT（ポリプラスチック製：700FP

50

）としたこと以外は実施例 1 と同様の 3 層構造を採用し、本例の多層ホースを得た。

【0023】

（実施例 3）

内層（1A）をフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン二元共重合フッ素ゴム（加硫系：パーオキサイド）としたこと以外は実施例 1 と同様の 3 層構造を採用し、本例の多層ホースを得た。

【0024】

（実施例 4）

内層（1A）におけるフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレンーテトラフロロエチレン三元共重合フッ素ゴムの加硫系をポリオール加硫としたこと以外は実施例 1 と同様の 3 層構造を採用し、同様の製法により本例の多層ホースを得た。

【0025】

（実施例 5）

内層（1A）をテトラフルオロエチレンープロピレンーフッ化ビニリデン三元共重合フッ素ゴム（加硫系：ポリオール）としたこと以外は実施例 1 と同様の 3 層構造を採用し、本例の多層ホースを得た。

【0026】

（比較例 1）

内層（1A）を 1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン－7 を添加したフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレンーテトラフロロエチレン三元共重合フッ素ゴム、中間層（1B）を三元共重合フッ素樹脂 THV（テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレンーフッ化ビニリデン）としたこと以外は、実施例 1 と同様の 3 層構造を採用し、同様の製法により本例の多層ホースを得た。

【0027】

（比較例 2）

図 2 に示すような 4 層構造の多層ホースを作製するに当たり、内層（2A）を 1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノネン－5 を添加した NBR（加硫系：硫黄加硫）、中間層（2B）を三元共重合フッ素樹脂 THV、外層（2D）をクロロスルホン化ポリエチレン（CSM）とすると共に、当該外層（2D）と中間層（2B）の間に、内層（2A）と同じく 1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノネン－5 を添加した NBR（加硫系：硫黄加硫）から成る層（2C）を介在させた構成を採用し、同様の製法により 4 層構造を有する本例の多層ホースを得た。

当該ホースの各層厚は、内層側からそれぞれ 1．5mm、0．1mm、1．9mm、0．5mm とし、ホース外径は 32．4mm、ホース内径は 24．4mm、ホース長さは 300mm とした。

【0028】

上記各実施例及び比較例によって得られた多層ホースについて、下記の要領によって燃料透過試験、接着試験及び燃料抽出試験をそれぞれ実施し、各ホースの性能を評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0029】

〔燃料透過性〕

市販のレギュラーガソリン（90vol%）とエタノール（10vol%）を混合した燃料をステンレス鋼製試験容器に注入し、当該試験容器に上記実施例及び比較例により得られた各多層ホースの片端をクランプで固定し、多端側はステンレス鋼製密閉栓をクランプで固定した状態で、40℃の雰囲気下に 20 週間放置した後、SHED（Sealed Housing For Evaporative Determination）を用いて CARB（California Air Resources Board：カルフォルニア州環境庁）指定の条件により、燃料透過量を測定した。

なお、表中においては、燃料透過性として、比較例 1 の多層ホースによる燃料透過量に対して 1／10 未満の透過量を示すものを「◎」、1／5 未満の透過量を示すものを「○

10

20

30

40

50

＋」、同等の透過量を示すものを「○」として表記した。

【0030】

〔接着性〕

まず、上記実施例及び比較例により得られた各多層ホースに、市販のレギュラーガソリン（90 vol %）とエタノール（10 vol %）を混合した燃料を封入した状態で、60℃にて168時間放置した後、封入液を取り出して10分間室内に放置した上で、当該ホースから巾10mm、長さ200mm、厚みはホース肉厚のままの試験片を打抜いた。

次に、打抜いた試験片の任意の箇所で中間層とこれに接する内側のゴム層（内層）を若干はがして試験機のつかみに取り付け、JIS K6256に規定される条件のもとに試験機を作動し、引張荷重の曲線をグラフに描き、その波部の平均値を求め、これをはく離荷重とした。はく離強さは、次式により計算した。

$$\text{はく離強さ (N/cm)} = \text{はく離荷重 (N)} / \text{試験片の巾 (cm)}$$

なお、表中における接着性としては、比較例1の多層ホースのはく離強さに対して優れているものを◎、同等の強度のものを○として表記した。

【0031】

〔燃料抽出性〕

上記実施例及び比較例により得られた各多層ホースに、イソオクタン（45 vol %）、トルエン（45 vol %）、エタノール（10 vol %）の比率で混合した燃料を40℃にて168時間封入した後、封入液を取り出して抽出液とし、この抽出液を風乾して濃縮し、濃縮液にヘキサンを添加して、これを超音波洗浄器中で1時間以上攪拌した。

そして、24時間静置後、上澄み液を除去し、沈殿物を40℃にて8時間真空乾燥し、得られた不溶分をヘキサン不溶分として秤量し、多層ホースの内側表面積当たりの重量を求めた。

【0032】

10

20

【表 1】

区 分	ホース構造				ホース性能			
	内 層	中間層	介在層	外 層	燃料透過性	接着性	ヘキサン不溶分 (mg/cm ²)	総合評価
実施例 1	三元系フッ素ゴムA	PBN	—	ECO	◎	◎	0. 0 1 9	◎
実施例 2	二元系フッ素ゴム	PBT	—	ECO	O+	◎	0. 0 2 9	◎
実施例 3	二元系フッ素ゴム	PBN	—	ECO	◎	◎	0. 0 2 6	◎
実施例 4	三元系フッ素ゴムA (ポリオール加硫)	PBN	—	ECO	◎	◎	0. 0 1 9	◎
実施例 5	三元系フッ素ゴムB	PBN	—	ECO	◎	◎	0. 0 1 9	◎
比較例 1	三元系フッ素ゴムA	THV	—	ECO	O	O	1. 0	O
比較例 2	NBR	THV	NBR	CSM	O	◎	4. 2	O

三元系フッ素ゴムA：フッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン-テトラフロエチレン三元共重合フッ素ゴム
三元系フッ素ゴムB：テトラフルオロエチレン-プロピレン-フッ化ビニリデン三元共重合フッ素ゴム

【0033】

表 1 に示した結果から明らかなように、実施例 1 ～ 4 による多層ホースは、いずれも比較例 1 及び 2 のホースに対して優れた特性を有していることが確認できた。

10

20

30

40

50

すなわち、実施例 1～4 による多層ホースにおいては、内層ゴムと中間層（燃料バリア層）との間で十分な層間接着性を示し、優れた接着性を備えていることが確認され、燃料抽出性についても、接着成分を含有していないことから少ない抽出量となり、高い特性を示した。さらに、燃料透過性についてはポリエステル樹脂を中間層として使用することによって、フッ素樹脂を用いた比較例に較べて、エタノール混合ガソリンに対し優れた燃料透過性を示すことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】 本発明の実施例において作製した 3 層構造の多層ホースの構造例を示す斜視図である。

10

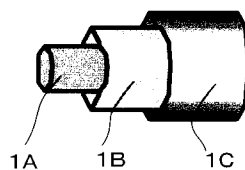
【図 2】 本発明の比較例として作製した 4 層構造の多層ホースの構造例を示す斜視図である。

【符号の説明】

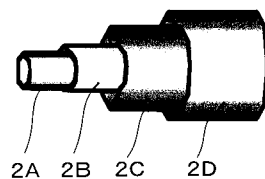
【0035】

- 1 A 内層
- 1 B 中間層
- 1 C 外層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-221378 (JP, A)
特開2000-289121 (JP, A)
特開2003-314755 (JP, A)
特開平07-096564 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00 - 43/00
F16L 11/08