

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)

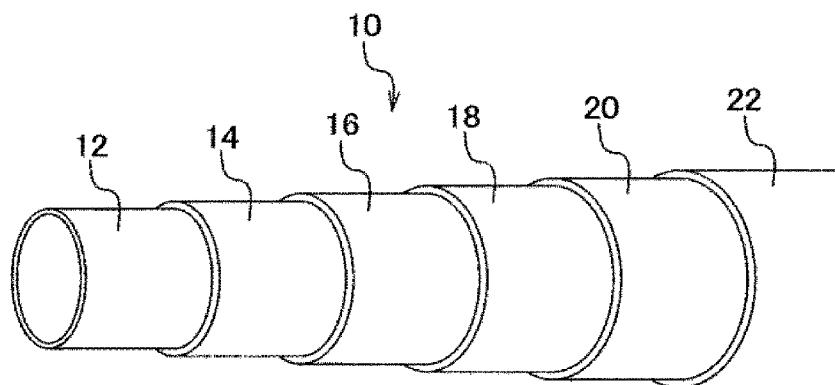


(10) 国際公開番号
WO 2019/022076 A1

- (51) 国際特許分類:
F16L 11/08 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027711
- (22) 国際出願日: 2018年7月24日(24.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-142495 2017年7月24日(24.07.2017) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:片岡 央尚 (KATAOKA Hisataka); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:江藤 聡明(ETOH Toshiaki); 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町4-6-7 日本橋日銀通りビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: REFRIGERANT TRANSPORT HOSE

(54) 発明の名称: 冷媒輸送ホース



(57) Abstract: [Problem] To provide a coolant transport hose with both outstanding durability and outstanding barrier properties. [Solution] This refrigerant transport hose 10 includes, as an innermost layer, a barrier layer formed from a resin composition that includes a polymer component that includes a polyamide resin (A) and a polyolefin-based elastomer (B), wherein: the innermost layer directly abuts a refrigerant and an oil flowing through the interior of the refrigerant transport hose; the polymer constituent further includes a block copolymer (C) with a structure in which a polyamide block is grafted to a polyolefin backbone; the block copolymer (C) content is 5-45 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polymer constituent; the total content of the polyolefin-based elastomer (B) and the block copolymer (C) is less than 70 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polymer constituent; the block copolymer (C) has bimodal melting peaks in differential scanning calorimetry (DSC); the low-temperature-side melting peak temperature is at least 85°C; and the high-temperature-side melting peak temperature is at least 200°C.



WO 2019/022076 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: [課題] 耐久性及びバリア性の双方に優れる冷媒輸送ホースを提供すること。 [解決手段] ポリアミド樹脂(A)及びポリオレフィン系エラストマー(B)を含むポリマー成分を含む樹脂組成物から形成されたバリア層を最内層として有する冷媒輸送ホースであって、前記最内層は前記冷媒輸送ホース内を流れる冷媒及びオイルと直接接し、前記ポリマー成分は、ポリオレフィン骨格にポリアミドブロックがグラフトされた構造を有するブロック共重合体(C)を更に含み、ブロック共重合体(C)の含有量は、ポリマー成分100質量部に対して、5~45質量部であり、ポリオレフィン系エラストマー(B)及びブロック共重合体(C)の合計含有量が、ポリマー成分100質量部に対して、70質量部未満であり、ブロック共重合体(C)が、示差走査熱量測定(DSC)において二峰性の融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が85℃以上であり、高温側の融解ピーク温度が200℃以上である、冷媒輸送ホース10。

明 細 書

発明の名称：冷媒輸送ホース

技術分野

[0001] 本発明は、カーエアコン等の機器に用いられる冷媒輸送ホースに関する。

背景技術

[0002] カーエアコン等の機器に用いられる冷媒輸送ホースは、一般に、内側から順に、ポリアミド樹脂組成物層（バリア層）、ゴム層、補強糸層及びゴム層が積層された構造を有する。ホースの耐衝撃性能を向上させるため、一般に、ポリアミド樹脂組成物層にはポリオレフィン系エラストマーが添加される。また、冷媒バリア性を改善するため、フェノール系酸化防止剤や硫黄系酸化防止剤などを添加したホース用ポリアミド樹脂組成物が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平4－298344号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 冷媒輸送ホース内において輸送される媒体には一般的に冷媒の他に潤滑油が含まれる。潤滑油には微量の水分が存在し、この水分自体や添加剤（特に潤滑油に含まれる極圧剤）の加水分解により発生した酸が原因でポリアミド樹脂組成物層が劣化する場合がある。これを解決するため、酸化マグネシウムやヒドロタルサイトなどの受酸剤をポリアミド樹脂層に添加することにより耐久性の向上が図られているが、近年では耐久性の更なる向上が求められている。また、冷媒輸送ホースの機能としてバリア性に優れることも求められる。

[0005] したがって、本発明の目的は、耐久性及びバリア性の双方に優れる冷媒輸送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

[0006] 上記目的は、ポリアミド樹脂（A）及びポリオレフィン系エラストマー（B）を含むポリマー成分を含む樹脂組成物から形成されたバリア層を最内層として有する冷媒輸送ホースであって、

前記最内層は前記冷媒輸送ホース内を流れる冷媒及びオイルと直接接し、

前記ポリマー成分は、ポリオレフィン骨格にポリアミドブロックがグラフトされた構造を有するブロック共重合体（C）を更に含み、

ブロック共重合体（C）の含有量は、ポリマー成分100質量部に対して、5～45質量部であり、

ポリオレフィン系エラストマー（B）及びブロック共重合体（C）の合計含有量が、ポリマー成分100質量部に対して、70質量部未満であり、

ブロック共重合体（C）が、示差走査熱量測定（DSC）において二峰性の融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が85℃以上であり、高温側の融解ピーク温度が200℃以上である、冷媒輸送ホースにより達成される。

[0007] 従来から使用されてきたポリアミド樹脂（A）及びポリオレフィン系エラストマー（B）に加えて、ポリオレフィン骨格にポリアミドがグラフトされた上記特定のブロック共重合体（C）を上記特定量で使用するにより、耐久性及びバリア性の双方に優れる冷媒輸送ホースを得ることができる。特に、従来用いられていた酸化マグネシウムやヒドロタルサイトなどの受酸剤を添加した配合と比較して冷媒輸送ホースの耐久性を向上させることが可能となる。

[0008] 本発明の冷媒輸送ホースの好ましい態様は以下のとおりである。

（1）ポリオレフィン系エラストマー（B）の少なくとも一部が酸変性されている。

（2）ポリアミド樹脂（A）がナイロン6である。

発明の効果

[0009] 本発明の冷媒輸送ホースはバリア性及び耐久性に優れる。したがって、本

発明の冷媒輸送ホースをカーエアコン等の機器に使用した場合には冷媒輸送機能を長期に亘って維持することが可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の冷媒輸送ホースの一例を示す模式的な斜視図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において、冷媒輸送ホースのバリア層を形成する樹脂組成物は、ポリアミド樹脂（A）、ポリオレフィン系エラストマー（B）、及びポリオレフィン骨格にポリアミドブロックがグラフトされた構造を有するブロック共重合体（C）を含む。以下、本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、以下に説明するあらゆる構成の任意の組み合わせも本発明に含まれる。

[0012] <ポリアミド樹脂（A）>

本発明で用いられるポリアミド樹脂（A）は、例えば、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。これらの構成成分の具体例を挙げると ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、 ϵ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- N , 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-*p*-アミノシクロヘキシルメタン、ビス-*p*-アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジアミンなどのジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ゼバシン酸、ドデカン2酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸がある。これらの構成成分は単独あるいは2種以上の混合物の形で重合に供され、得られるポリアミド樹脂はホモポリマー

、コポリマーのいずれであっても良い。

[0013] 特に本発明で有効に用いられるポリアミド樹脂（A）としては、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体（ナイロン66／6T）、ポリカプラミド／ポリヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン6／66）が挙げられ、これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。特に、ナイロン6が好ましい。

[0014] ポリアミドの重合度については特に制限はなく、1質量%濃度の硫酸溶液の25℃における相対粘度（以下、単に「相対粘度」と称す場合がある。）が1.5～5.0の範囲内にあるものを任意に用いることができる。また、ポリアミド樹脂（A）は、その末端基がモノカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸化合物あるいはモノアミン化合物および／またはジアミン化合物の1種以上を任意の段階でポリアミドに添加することにより末端基濃度が調節されていてもよい。

[0015] ポリアミド樹脂（A）の含有量は、十分なバリア性を確保する観点から、バリア層を形成する樹脂組成物に含まれるポリマー成分100質量部に対して、5～95質量部、好ましくは10～90質量部、より好ましくは20～80質量部、更に好ましくは30～70質量部、好ましくは30質量部を超え70質量部以下である。

[0016] <ポリオレフィン系エラストマー（B）>

バリア層を形成する樹脂組成物には、ポリオレフィン系エラストマー（B）が含まれる。ポリオレフィン系エラストマー（B）の配合により、本発明におけるポリアミド樹脂組成物で形成されるバリア層の柔軟性、耐久性が向上する。

[0017] ポリオレフィン系エラストマー（B）としては、例えば、エチレン・ブテ

ン共重合体、EPR（エチレン-プロピレン共重合体）、変性エチレン・ブテン共重合体、EEA（エチレン-エチルアクリレート共重合体）、変性EEA、変性EPR、変性EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、アイオノマー、 α -オレフィン共重合体、変性IR（イソプレングム）、変性SEBS（スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体）、ハロゲン化イソブチレン-パラメチルスチレン共重合体、エチレン-アクリル酸変性体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、及びその酸変性物、及びそれらを主成分とする混合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0018] バリア層を形成する樹脂組成物とポリオレフィン系エラストマー（B）とを相溶状態、即ち、良好な分散状態とするために、エラストマーの少なくとも一部が無水マレイン酸等により酸変性されていることが好ましい。より好ましくはポリオレフィン系エラストマー（B）のうちの40～100質量%が酸変性されており、特に好ましくは使用するポリオレフィン系エラストマー（B）の全てが酸変性されている。良好な分散形態を得るために用いるエラストマーの全体の平均の酸価（酸変性率）は $0.8\text{ mg-CH}_3\text{ONa/g}$ 以上であることが好ましく、その上限は特に限定されないが、好ましくは $30\text{ mg-CH}_3\text{ONa/g}$ 以下、より好ましくは $15\text{ mg-CH}_3\text{ONa/g}$ 以下である。

[0019] 本発明に係るポリアミド樹脂組成物中のポリオレフィン系エラストマー（B）含有量は、少な過ぎるとポリオレフィン系エラストマー（B）を配合したことによる柔軟性、耐久性の改善効果を十分に得ることができず、多過ぎるとガスバリア性が低下するため、バリア層を形成する樹脂組成物に含まれるポリマー成分100質量部に対して、5質量部以上65質量部未満、好ましくは10～60質量部、更に好ましくは15～55質量部、特に好ましくは15～50質量部であり、最も好ましくは18～36質量部である。

[0020] <ブロック共重合体（C）>

ブロック共重合体（C）は、ポリオレフィンの骨格（主鎖）にポリアミド

ブロックがグラフト結合したポリマーである。ブロック共重合体（C）は、単純なポリアミド樹脂と比較して、酸と反応する箇所が少ないので、ホース内を流れる冷媒及びオイルに由来する酸による加水分解が生じにくく、バリア層の耐久性が向上させることができる。ブロック共重合体（C）は、例えば、官能基を有するポリオレフィン系（共）重合体とその官能基と反応する機能性ポリアミドとを熔融状態で混合することにより得られる。ブロック共重合体（C）をポリアミド樹脂（A）及びポリオレフィン系エラストマー（B）に配合することにより耐久性が飛躍的に向上する。ブロック共重合体（C）の骨格となるポリオレフィンに上述のポリオレフィン系エラストマーで例示したポリオレフィンと同様のものでもよく、ブロック共重合体（C）のポリアミドブロックは上述のポリアミド（A）で例示したポリアミドと同様のものでもよく、これらは後述する特定の融解ピーク温度が得られるように適宜選択される。特にポリアミド6グラフトポリオレフィンが好ましい。

[0021] ブロック共重合体（C）の含有量は、ポリマー成分100質量部に対して、5～45質量部である。5質量部未満であると、耐久性、特に、耐乾熱老化性、耐油老化性向上の効果が十分に得られない。45質量部を超えるとバリア性が低下する。ブロック共重合体（C）の好ましい含有量は、バリア層を形成する樹脂組成物に含まれるポリマー成分100質量部に対して、好ましくは8～32質量部、より好ましくは10～30質量部、更に好ましくは12～28質量部、特に好ましくは15～25質量部、最も好ましくは16～24質量部である。

[0022] また、本発明において、ポリマー成分100質量部に対して、ポリオレフィン系エラストマー（B）及びブロック共重合体（C）の合計含有量が、ポリマー成分100質量部に対して、70質量部未満であることが必要である。70質量部を超えるとバリア性が低下する。ポリオレフィン系エラストマー（B）及びブロック共重合体（C）の合計含有量は、ポリマー成分100質量部に対して、好ましくは68質量部以下、より好ましくは65質量部以下、更に好ましくは60質量部以下であり、下限については好ましくは20

質量部以上、より好ましくは30質量部以上、更に好ましくは40質量部以上である。

[0023] ブロック共重合体(C)は、示差走査熱量測定(DSC)において二峰性の融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が85℃以上であり、高温側の融解ピーク温度が200℃以上である。低温側の融解ピークはポリオレフィン骨格に由来し、高温側の融解ピークはポリアミドブロックに由来する。低温側の融解ピーク温度が85℃未満であると、十分な耐油老化性が得られない。高温側の融解ピーク温度が200℃未満であると、十分な耐油老化性及び乾熱老化性が得られない。

[0024] ブロック共重合体(C)の低温側の融解ピーク温度は、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上であり、上限は高温側の融解ピークよりも低ければよく、200℃未満、好ましくは150℃以下である。低温側の融解ピークの好ましい範囲は90~120℃、好ましくは95℃~110℃、更に好ましくは100℃~105℃である。

[0025] ブロック共重合体(C)の高温側の融解ピーク温度の上限は好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。高温側の融解ピーク温度の好ましい範囲は200~230℃、より好ましくは210~220℃である。

[0026] <その他の成分>

バリア層に含まれる樹脂組成物は酸化防止剤を含んでいてもよい。酸化防止剤としては、セミヒンダードフェノール、レスヒンダードフェノール、ヒンダードフェノール、フェノールアクリレート、ビスフェノールなどの多様なフェノール系化合物や、チオエーテル化合物、メルカプトベンズイミダゾール化合物、ジチオカルバミン酸化合物、チオウレア化合物などの硫黄系酸化防止剤を使用することができる。酸化防止剤の添加量は、ポリマー成分100質量部に対して3.0質量部以下が好ましく、より好ましくは0.3質量部~1質量部、特に好ましくは0.4質量部~0.8質量部である。

[0027] また、バリア層に含まれる樹脂組成物は金属不活性化剤を含んでいてもよ

い。金属不活性化剤としては、ヒンダードフェノール構造を有するフェノール系化合物を使用することができる。金属不活性化剤の含有量は、ポリマー成分100質量部に対して通常0.01質量部～1.5質量部、好ましくは0.05質量部～1質量部、さらに好ましくは0.05質量部～0.5質量部である。

[0028] さらに、バリア層に含まれる樹脂組成物は、他の添加剤、すなわち、滑剤、帯電防止剤、受酸剤、上述した(A)、(B)及び(C)以外の他の樹脂成分、着色剤、老化防止剤、結晶核剤、充填剤、補強材、耐熱剤、耐光剤、などを1種以上含んでもよい。

[0029] 本発明の組成物を用いたホースとその製造方法も特に限定されないが、以下に一例を説明する。

[0030] <冷媒輸送ホース及びその製造方法>

本発明の冷媒輸送ホースのバリア層は、耐久性および耐久性に優れるため、液体、ガスなど多様な物質の冷媒輸送用のホースのバリア層として適しており、バリア層に1層以上の他の層が積層された複層構造の冷媒輸送ホースに特に適している。

[0031] 図1の符号10はホースの具体例を示している。このホース10は冷媒輸送ホースであって、その製造方法は特に限定されないが、一般的には、本発明における上記の樹脂組成物を溶融させ、その溶融物をマンドレル(管型)上に押し出してバリア層12を形成する。

[0032] バリア層12の膜厚は、バリア性を考慮すると厚い方が好ましいが、膜厚が厚すぎると柔軟性が低下する。従って、バリア層12の膜厚は50 μ m～450 μ mが好ましく、より好ましくは150 μ m～400 μ mである。図示しているようにバリア層12は最内層であり、使用時においてホース内を流れる冷媒及びオイル(潤滑油等)と接する。

[0033] 複層構造とする場合は、一般に、バリア層12の上に、ゴム層14、18、22と、補強糸層16、20のいずれか1以上を積層する。ここでは、バリア層12の外周上に、内側ゴム層14、第1補強糸層16、中間ゴム層1

- 8、第2の補強糸層20、外側ゴム層22を記載した順番に形成している。
- [0034] 補強糸層16、20は特に限定されず、通常用いられる補強糸を用いることが可能である。一般的には、ポリエステル、全芳香族ポリエステル、ナイロン、ビニロン、レーヨン、アラミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート及びこれらの混攪り糸が用いられ、これら補強糸をスパイラル状に巻き溶けて形成する。
- [0035] 補強糸層の層数は2層に限定されず、1層でもよいし、3層以上でもよいが、補強糸層を複数層設ける場合は、スパイラルの向きを隣接する他の補強糸層と逆方向とすることが好ましい。
- [0036] ゴム層14、18、22を構成するゴムとしては、一般にブチルゴム（IIR）、塩素化ブチルゴム（C1-IIR）、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、臭素化ブチルゴム（Br-IIR）、イソブチレン-ブromoパラメチルスチレン共重合体、EPR（エチレン-プロピレン共重合体）、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、CR（クロロプレンゴム）、水素添加NBR、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム（AEM）、これらのゴムの2種以上のブレンド物、或いは、これらのゴムを主成分とするポリマーとのブレンド物、好ましくはブチル系ゴム、EPDM系ゴムが用いられる。これらのゴムには、通常用いられる充填剤、加工助剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等の配合処方を用いることができる。
- [0037] これらゴム層14、18、22に用いるゴム種は同種であっても、異種であってもよいが、中間ゴム層18には内側ゴム層14及び外側ゴム層22と接触性の良いゴムを用いることが好ましい。
- [0038] 内層ゴム層14の厚さは、柔軟性の面から0.5~4mm程度とするのが好ましい。中間ゴム層18の厚さは0.1~0.6mm程度、外側ゴム層22の厚さは0.5~2mm程度とするのが好ましい。
- [0039] 本発明では、バリア層に使用されるポリマーとして、従来から使用されてきたポリアミド樹脂（A）及びポリオレフィン系エラストマー（B）に加え

て、ポリオレフィン骨格にポリアミドがグラフトされた上記特定のブロック共重合体（C）を上記特定量で使用するにより、耐久性及び加工性の双方に優れる冷媒輸送ホースを得ることができる。特に従来用いられていたポリアミド樹脂（A）とポリオレフィン系エラストマーとの組み合わせに対して酸化マグネシウムやヒドロタルサイトなどの受酸剤を添加した配合と比較して耐久性が向上している。

実施例

[0040] (1) シートの作製

下記表に示す材料を表に示した配合で東洋精機製作所製の二軸混練機を用いて熔融混練を行い、樹脂ペレットを得た。その後、東洋精機製作所製のTダイ成形機を用い、厚さ0.35mmの樹脂シートを得た。この樹脂シートを用い、以下の評価試験を行った。

[0041] (2) 評価

(2-1) 初期引張特性

0.35mmの樹脂シートを、引張試験用のダンベル片に打ち抜き、これについて引張速度100mm/minの速度で破断試験を行い、引張破断伸度、引張破断強度を測定した。

(2-2) 150℃乾熱老化試験

0.35mmの樹脂シートを、引張試験用のダンベル片に打ち抜き、150℃に設定したオーブン内に静置し、168h熱処理を行ったサンプルについて、引張速度100mm/minの速度で破断試験を行い、引張破断伸度、引張破断強度を測定し、老化前の同試験項目を100%と定義し、劣化率として表した。

(2-3) 150℃耐油老化試験

0.35mmの樹脂シートを、引張試験用のダンベル片に打ち抜き、水分量を2000ppmに調製したオイル（ダフニーハーメチックオイルSPA2：出光興産株式会社製）を47g耐圧容器に入れ、ダンベル片を投入した。この耐圧容器を、-30℃に設定された冷凍オーブン内で30分間冷却

した後、5分間真空引きを行った。常温に戻した耐圧容器を、150℃に設定したオーブンに投入し168h経過するまで、オーブン内に設置した。このサンプルを引張速度100mm/minの速度で破断試験を行い、引張破断伸度、引張破断強度を測定し、老化前の同試験項目を100%と定義し、劣化率として表した。

(2-4) バリア性

バリア性試験は、0.35mmの樹脂シートを、差圧式ガス・蒸気透過率測定装置（GTR-30XAD2、G2700T-F、GTRテック（株）・ヤナコテクニカルサイエンス（株）製）を用い、差圧法（JIS K 7126-1）、測定温度90℃、冷媒はR-134aを用いて測定を行った。

(2-5) 融解ピーク温度の測定

使用したブロック共重合体について、示差走査熱量計を用い、昇温速度10℃/min、常温から280℃まで昇温した後、10℃/minの速度で常温まで冷却、その後10℃/minの昇温速度で温度を制御した。融点は第二昇温プログラムで見られた融解熱量曲線の極小値（融解ピーク）を読み取った。

[0042]

[表1]

	実施例 1	2	3	4	5	比較例 1	6	7	8	9
配合 (質量部)	無水マレイン酸変性イラストマー	36	36	36	36	36	18	27	27	36
	無変性イラストマー	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	3.39
	DHT-4A	—	—	—	—	—	—	—	—	3.39
	ナイロン6 (1011FB)	29.5	28	24	20	16	8	20.5	18.25	22.8
	ナイロン6 (1022B)	23.1	21.6	17.6	13.6	9.6	1.6	14.1	11.85	16.4
	ナイロン6 (1022UM)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	ブロック共重合体(LP81)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブロック共重合体(LP91)	5	8	16	24	32	48	41	36.5	27.4
	銅錯防止剤 (CDA-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イラストマーとポリアミドブロックグラフト共重合体の合計量	銅害防止剤 (CDA-10)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	フェノール系酸化防止剤 (GA-80)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イオウ系酸化防止剤 (TP-D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	強度(N/mm ²)	41	44	52	60	68	84	59	63.5	54.4
初期引張特性	伸度(%)	53	59	38	45	36	27	46	48	49
	強度(%)	403	496	450	464	445	455	430	464	482
	伸度(%)	93	80	89	103	103	113	90	83	85
150°C耐油老化試験	伸度(%)	90	93	84	102	103	113	88	96	94
	強度(%)	55	54	58	57	59	78	57	53	51
150°C耐油老化試験	伸度(%)	52	57	57	66	93	116	76	80	51
	強度(%)	0.03	0.03	0.04	0.1	0.2	18.1	0.08	0.18	0.04
ハリア性	g/24h・m ² ・atm	0.03	0.03	0.04	0.1	0.2	0.08	0.18	0.04	0.04

[0043]

[表2]

	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	
配合	無水マレイン酸変性イラスタマー	18	36	18	18	—	18	36	—	36	36	
	無変性イラスタマー	18	—	18	18	—	—	—	—	—	—	
	MgO	—	—	3.39	3.39	—	—	—	—	—	—	
	DHT-4A	—	—	3.39	3.39	—	—	—	—	—	—	
	ナイロン6 (101JFB)	32	32	32	32	—	—	—	25	24	16	
	ナイロン6 (1022B)	25.6	25.6	25.6	25.6	—	—	—	18.6	17.6	9.6	
	ナイロン6 (1022UM)	6.4	6.4	6.4	6.4	—	—	—	6.4	6.4	6.4	
	ブロック共重合体 (LP81)	—	—	—	—	—	—	—	—	16	32	—
	ブロック共重合体 (LP91)	—	—	—	—	100	64	64	50	—	—	—
	ブロック共重合体 (LB91)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32
	銅害防止剤 (CDA-6)	0.2	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	銅害防止剤 (CDA-10)	—	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	フェノール系酸化防止剤 (GA-80)	0.12	0.5	0.12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イオウ系酸化防止剤 (TP-D)	0.28	0.5	0.28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イラスタマーとブロック共重合体の合計量	36	36	36	36	100	100	100	50	52	68	68	
初期引強特性	強度(N/mm ²)	44	42	40	43	25	21	24	52	47	35	
	伸度(%)	414	428	376	387	351	417	593	408	478	464	
150℃乾燥老化試験	強度(%)	81	89	84	81	130	131	91	70	81	86	
	伸度(%)	75	81	17	64	120	124	99	37	89	90	
150℃耐油老化試験	強度(%)	47	55	54	64	78	82	90	54	42	27	
	伸度(%)	31	40	34	41	120	139	107	24	30	47	
バリア性	g/24h・m ² ・atm	0.02	0.02	0.02	0.02	75.1	24.2	24.1	16.6	0.04	0.2	

[0044] 上記表1及び2に記載された材料は下記の通りである。

[0045] 「無水マレイン酸変性エラストマー」（三井化学社製タフマーMH7010、マレイン酸変性 α -オレフィンポリマー（エチレン-ブテン共重合体））

「無変性エラストマー」（三井化学社製タフマーTX610、エチレン-1-ブテン共重合体）

「MgO」酸化マグネシウム

「DHT-4A」（協和化学工業社製合成ハイドロタルサイト）

「ナイロン6（1011FB）」（宇部興産社製、低粘度ナイロン6）

「ナイロン6（1022B）」（宇部興産社製、中粘度ナイロン6）

「ナイロン6（1022UM）」（宇部興産社製、ヨウ化カリウム及びヨウ化銅を含むナイロン6）

「ブロック共重合体（LP81）」（東京材料社製アポリヤLP81、低温側融解ピーク69℃、高温側融解ピーク216℃、PA6グラフトポリオレフィン）

「ブロック共重合体（LP91）」（東京材料社製アポリヤLP91、低温側融解ピーク102℃、高温側融解ピーク216℃、PA6グラフトポリオレフィン）

「ブロック共重合体（LB91）」（東京材料社製アポリヤLB91、低温側融解ピーク推定140℃以下、高温側融解ピーク187℃、PA11グラフトポリオレフィン）

「銅害防止剤（CDA-6）」（ADEKA社製、N'1, N'12-ビス（2-ヒドロキシベンゾイル）ドデカンジヒドラジド）

「銅害防止剤（CDA-10）」（ADEKA社製、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン）

「フェノール系酸化防止剤（GA-80）」（住友化学製、SUMILIZER（登録商標）GA-80）

「イオウ系酸化防止剤（TP-D）」（住友化学製、SUMILIZER（

登録商標) TP-D)

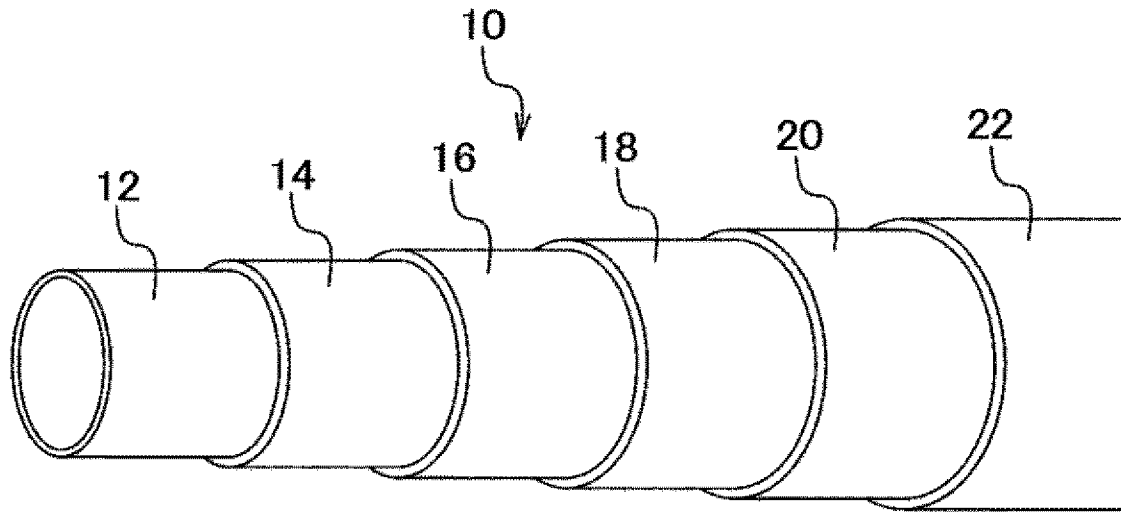
符号の説明

- [0046] 10 冷媒輸送ホース
- 12 バリア層
- 14、18、22 ゴム層
- 16、20 補強糸層

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド樹脂（A）及びポリオレフィン系エラストマー（B）を含むポリマー成分を含む樹脂組成物から形成されたバリア層を最内層として有する冷媒輸送ホースであって、
- 前記最内層は前記冷媒輸送ホース内を流れる冷媒及びオイルと直接接し、
- 前記ポリマー成分は、ポリオレフィン骨格にポリアミドブロックがグラフトされた構造を有するブロック共重合体（C）を更に含み、
- ブロック共重合体（C）の含有量は、ポリマー成分100質量部に対して、5～45質量部であり、
- ポリオレフィン系エラストマー（B）及びブロック共重合体（C）の合計含有量が、ポリマー成分100質量部に対して、70質量部未満であり、
- ブロック共重合体（C）が、示差走査熱量測定（DSC）において二峰性の融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が85℃以上であり、高温側の融解ピーク温度が200℃以上である、冷媒輸送ホース。
- [請求項2] ポリオレフィン系エラストマー（B）の少なくとも一部が酸変性されている、請求項1に記載の冷媒輸送ホース。
- [請求項3] ポリアミド樹脂（A）がナイロン6である、請求項1または2に記載の冷媒輸送ホース。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. F16L11/08 (2006.01) i, C08G81/02 (2006.01) i, C08L23/26 (2006.01) i,
C08L77/00 (2006.01) i

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.Cl. F16L11/08, C08G81/02, C08L23/26, C08L77/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2012-207797 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 25 October 2012, entire text, all drawings & US 2012/0021157 A1 & WO 2010/110419 A1 & EP 2413010 A1 & CN 102365488 A	1-3
A	JP 2012-091486 A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 17 May 2012, entire text, all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2011-089007 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 06 May 2011, entire text, all drawings (Family: none)	1-3

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 application or patent 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

“I” 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
02 October 2018 (02.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027711

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-260955 A (AOI CO., LTD.) 11 October 2007, entire text, all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 07-109386 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 25 April 1995, entire text, all drawings & US 5589547 A & US 5691070 A & EP 651010 A1 & CA 2117856 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F16L11/08(2006.01)i, C08G81/02(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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.Cl. F16L11/08, C08G81/02, C08L23/26, C08L77/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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 請求項の番号
A	JP 2012-207797 A (株式会社ブリヂストン) 2012.10.25, 全文、全 図 & US 2012/0021157 A1 & WO 2010/110419 A1 & EP 2413010 A1 & CN 102365488 A	1-3
A	JP 2012-091486 A (東海ゴム工業株式会社) 2012.05.17, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2011-089007 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011.05.06, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-3

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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

02.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

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 100-8915
 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)

渡邊 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

3L

3577

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2007-260955 A (株式会社アオイ) 2007.10.11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 07-109386 A (昭和電工株式会社) 1995.04.25, 全文、全図 & US 5589547 A & US 5691070 A & EP 651010 A1 & CA 2117856 A1	1-3