(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/114634 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) *F16L 11/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079747

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 21 日(21.12.2011)

(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 2011-039661 2011 年 2 月 25 日(25.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東海ゴム工業株式会社(TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小柳津 直樹(OYAIZU Naoki) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 片山 和孝(KATAYAMA Kazutaka) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 若園 幸典(WAKAZONO Yukinori) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦(SAITOH Yukihiko); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町２丁目２番７号 シティ・コーポ南森町８０２ Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/114634 A1

(54) **Title**: RESIN COMPOSITION FOR REFRIGERANT TRANSPORT HOSE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND REFRIGERANT TRANSPORT HOSE

(54) 発明の名称 : 冷媒輸送ホース用樹脂組成物およびその製法、並びに冷媒輸送ホース

(57) **Abstract**: In this resin composition that is for a refrigerant transport hose, has the belowmentioned (A) as the primary component, and contains the belowmentioned components (B) and (C), component (B) is dispersed in a phase comprising component (A), and in the dispersed component (B), non-crosslinked component (C) is contained in particle form. As a result, the present invention has excellent refrigerant permeation resistance and acid resistance, and exhibits a superior effect with respect to extrusion properties, flexibility, and the like. (A) is a semi-aromatic polyamide resin. (B) is an aliphatic polyamide resin. (C) is an elastomer.

(57) 要約: 下記の（Ａ）を主成分とし、下記の（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有する冷媒輸送ホース用樹脂組成物であって、（Ａ）成分からなる相の中に（Ｂ）成分が分散され、その分散された（Ｂ）成分の中に、未架橋の（Ｃ）成分が粒子状で含有されている。このため、耐冷媒透過性および耐酸性に優れるとともに、押出加工性、柔軟性等に優れた効果を奏する。 （Ａ）半芳香族ポリアミド樹脂。 （Ｂ）脂肪族ポリアミド樹脂。 （Ｃ）エラストマー。

明　細　書

発明の名称 ：

冷媒輸送ホース用樹脂組成物およびその製法、並びに冷媒輸送ホース

技術分野

[0001] 本発明は、自動車等の車両用の冷媒輸送ホースの材料として有用な冷媒輸送ホース用樹脂組成物およびその製法、並びにその樹脂組成物からなる冷媒輸送ホースに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、オゾン層破壊ガスの蒸散規制強化に伴い、自動車等に使用される冷媒輸送ホース（エアコンホース）のバリア性（耐冷媒透過性）に対する要求が厳しくなっている。そのため、冷媒輸送ホースの樹脂層を形成する樹脂材料には、ポリアミド樹脂のような結晶性の高い樹脂が使用されている。

[0003] しかしながら、自動車用冷媒は、長期使用により劣化して酸を発生させることが知られている。この酸により、アミド結合が分解されやすいことから、上記冷媒輸送ホースのポリアミド樹脂層は劣化されやすい状況にある。ポリアミド樹脂層が劣化した冷媒輸送ホースは、屈曲させるとホース割れが生じる。しかも、自動車等の車両用の冷媒輸送ホースは、通常、高温環境下で使用されることから、上記酸によるアミド結合の分解が促進されやすい。

[0004] そこで、近年、冷媒輸送ホースの材料として、耐冷媒透過性とともに耐酸性にも優れた、ポリアミド９Ｔ（ＰＡ９Ｔ）等の半芳香族ポリアミド樹脂が注目されている（例えば、特許文献１，２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００６－２１２９６６号公報

特許文献2：特開２００７－９０５６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ＰＡ９Ｔ等の半芳香族ポリアミド樹脂は、融点が高く結晶化速度が速いために、ホース製造に際し押出成形すると、押出し後すぐに結晶化する（溶融状態から固体状態へ変わる）。このようにして押出成形された樹脂層には、ウェルドラインが目視レベルで確認できることが多く、そのため、成形時の変形（偏肉）や、ホースの局所的な物性低下が起こりやすくなる。

[0007] また、ＰＡ９Ｔ等の半芳香族ポリアミド樹脂は、ホース材料として用いる場合、上記のようなホース製造時の押出加工性の問題のほかにも、例えば、剛性が高く柔軟性に劣るといった問題や、さらに、低温での衝撃に弱いといった問題もある。この点においても、半芳香族ポリアミド樹脂は、冷媒輸送ホースの用途には適しておらず、その改善が求められる。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐冷媒透過性および耐酸性に優れるとともに、押出加工性、柔軟性等に優れる、冷媒輸送ホース用樹脂組成物およびその製法、並びに冷媒輸送ホースの提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するため、本発明は、下記の（Ａ）を主成分とし、下記の（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有する冷媒輸送ホース用樹脂組成物であって、（Ａ）成分からなる相の中に（Ｂ）成分が分散され、その分散された（Ｂ）成分の中に、未架橋の（Ｃ）成分が粒子状で含有されている冷媒輸送ホース用樹脂組成物を第１の要旨とする。

（Ａ）半芳香族ポリアミド樹脂。

（Ｂ）脂肪族ポリアミド樹脂。

（Ｃ）エラストマー。

[0010] また、本発明は、上記第１の要旨の冷媒輸送ホース用樹脂組成物の製法であって、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）と、未架橋のエラストマー（Ｃ）とを混練し、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）中にエラストマー（Ｃ）を微分散させた後、この混練物と、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）とを混合する冷媒輸送

ホース用樹脂組成物の製法を第２の要旨とする。

[0011] また、本発明は、単数ないし複数の構成層を備えた冷媒輸送ホースであって、その少なくとも一つの構成層が、上記第１の要旨の冷媒輸送ホース用樹脂組成物からなる冷媒輸送ホースを第３の要旨とする。

[0012] すなわち、本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、本発明者らは、耐冷媒透過性および耐酸性に優れる半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）を主成分としつつ、前記の、押出加工性、柔軟性等の問題を解消するために、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）やエラストマー（Ｃ）をブレンドし、これにより冷媒輸送ホース用樹脂組成物を調製することを検討した。しかしながら、これらを単にブレンドしただけでは、所望の効果が得られないことが、本発明者らによる研究の結果明らかとなった。すなわち、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）に脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）を単にブレンドした場合、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）の結晶化速度が遅い（結晶化温度が低い）ことから、そのブレンドにより脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が滑剤のような役割を果たし、それにより押出加工性には優れるようになるものの、柔軟性が充分に得られない結果となる。また、柔軟性を得るため、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）にエラストマー（Ｃ）をブレンドした場合、両者の相溶性が悪いために、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）中でエラストマー（Ｃ）が分散しづらく、その分散性の悪さやエラストマーの耐冷媒透過性の低さから、全体の耐冷媒透過性が悪化する結果となる。

[0013] これらの問題を解決するため、本発明者らは更なる研究を重ねた。その結果、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）とエラストマー（Ｃ）とを混練し、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）中にエラストマー（Ｃ）を微分散させた後、この混練物と、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）とを混合し、これにより、上記（Ａ）～（Ｃ）の各成分の分散状態が特殊な構造を有する樹脂組成物、すなわち、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）からなる相の中に脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が分散され、その分散された脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）の中に、未架橋のエラストマー（Ｃ）が粒子状で含有されている樹脂組成物を調製した（図

１参照）。このように調製することにより、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）と脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）との相溶性の良さから、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）相中に良好な状態で分散し、かつ、その分散した脂肪族ポリアミド樹脂分散体中には、柔軟性を有するエラストマー（Ｃ）が粒子状で含有されている。これにより、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）に起因する剛性が緩和され、樹脂組成物全体が柔軟になるとともに、上記エラストマー（Ｃ）が、耐冷媒透過性に富む脂肪族ポリアミド樹脂分散体中に粒子状で含有されていることから、エラストマー（Ｃ）の耐冷媒透過性の低さがカバーされ、樹脂組成物全体の耐冷媒透過性も確保される。したがって、このような樹脂組成物を、冷媒輸送ホースの層形成材料に用いると、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）による耐冷媒透過性および耐酸性を損なうことなく、押出加工性、柔軟性を向上させることができることを見いだし、本発明に到達した。

発明の効果

[0014] 以上のように、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物は、半芳香族ポリアミド樹脂を主成分とし、脂肪族ポリアミド樹脂およびエラストマーを含有する樹脂組成物であって、半芳香族ポリアミド樹脂からなる相の中に脂肪族ポリアミド樹脂が分散され、その分散された脂肪族ポリアミド樹脂の中に、未架橋のエラストマーが粒子状で含有されているものである。そのため、耐冷媒透過性および耐酸性に優れるとともに、押出加工性、柔軟性等の効果が向上する。

[0015] 特に、上記エラストマーが、平均粒径０．１～１μｍの粒子状で含有されていると、より一層、耐冷媒透過性を損なうことなく、柔軟性等に優れるようになる。

[0016] そして、脂肪族ポリアミド樹脂と、未架橋のエラストマーとを混練し、脂肪族ポリアミド樹脂中にエラストマーを微分散させた後、この混練物と、半芳香族ポリアミド樹脂とを混合するといった製法を、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物の製法として適用すると、上記のように各成分の分散状態が

特殊な構造を有する本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物を、効率よく製造することができる。

[0017] また、単数ないし複数の構成層を備えた冷媒輸送ホースの、少なくとも一つの構成層を、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物からなるものとすると、従来の半芳香族ポリアミド樹脂層にみられるようなウェルドラインの発生を抑えることができることから、成形時の変形（偏肉）や、ホースの局所的な物性低下といった、半芳香族ポリアミド樹脂層を備えた従来の冷媒輸送ホースの問題点を解消することができる。さらに、この冷媒輸送ホースは、耐冷媒透過性および耐酸性に優れるとともに、柔軟性等に優れるようになることから、冷媒輸送ホースとして優れた性能を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物における各成分の、組成物中での分散状態を示す説明図である。

[図2]本発明の冷媒輸送ホースの断面構成の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0019] つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

[0020] 本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」と略す場合もある。）は、下記の（Ａ）を主成分とし、下記の（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有する樹脂組成物であって、（Ａ）成分からなる相の中に（Ｂ）成分が分散され、その分散された（Ｂ）成分の中に、未架橋の（Ｃ）成分が粒子状で含有されているものである。上記（Ａ）～（Ｃ）の各成分の分散状態がこのような特殊な構造を示すことから、本発明の樹脂組成物は、耐冷媒透過性および耐酸性に優れるとともに、押出加工性、柔軟性等に優れるようになる。なお、上記樹脂組成物の「主成分」とは、その樹脂組成物全体の特性に大きな影響を与えるもののことであり、本発明においては、全体の５０重量％より多い量であることを意味する。また、下記の半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）は、脂肪族ポリアミド樹脂の原料である脂肪族ジアミン又は脂肪族ジカルボン酸の一部を、芳香族ジアミン又は芳香族ジカルボン酸で置換した

ものである。

（Ａ）半芳香族ポリアミド樹脂。

（Ｂ）脂肪族ポリアミド樹脂。

（Ｃ）エラストマー。

[0021] 上記樹脂組成物においては、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）と脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）との相溶性が高いことから、両樹脂の相の境界線が明確に確認しづらいことが多いが、厳密には、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）がマトリクス相（海相）を形成し、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が島相（ドメイン）を形成している。このような海ー島構造の識別は、例えば、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）による観察および赤外線吸収スペクトル(ＩＲ)測定により、行うことができる。そして、その島相の中に、先に述べたように、未架橋のエラストマー（Ｃ）が粒子状で含有されている。なお、これら（Ａ）～（Ｃ）成分の、樹脂組成物中での分散状態は、図１に示す通りであり、図において、１は半芳香族ポリアミド樹脂、２は脂肪族ポリアミド樹脂、３はエラストマーを示す。このような分散状態を示すことにより、本発明の樹脂組成物は、耐冷媒透過性、耐酸性、押出加工性、柔軟性等に、より優れるようになる。

[0022] 本発明の樹脂組成物中において、上記エラストマー（Ｃ）は、平均粒径０．１～１μｍの粒子状で含有されていることが好ましい。すなわち、エラストマー（Ｃ）の平均粒径が上記範囲未満であると、所望の柔軟性を得ることができないおそれがあり、逆に、上記範囲を超えると、耐冷媒透過性を損なうおそれがあるからである。なお、エラストマー（Ｃ）の平均粒径は、例えば、本発明の樹脂組成物を、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）で観察し、多数のエラストマー（Ｃ）の粒子径を測定し、その平均値を算出することにより導き出すことができる。

[0023] 本発明の樹脂組成物中におけるエラストマー（Ｃ）の含有量は、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）とエラストマー（Ｃ）成分との合計量の１０～４０重量％であることが好ましく、より好ましくは２０～３０重量％の範囲である。

すなわち、エラストマー（Ｃ）の含有量が上記範囲未満であると、所望の柔軟性を得ることができないおそれがあり、逆に、上記範囲を超えると、耐冷媒透過性を損なうおそれがあるからである。

[0024] また、本発明の樹脂組成物中における半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）の含有量は、樹脂組成物全量の６０～９０重量％であることが好ましく、より好ましくは７０～８０重量％の範囲である。すなわち、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）の含有量が上記範囲未満であると、耐冷媒透過性や耐酸性を損なうおそれがあり、逆に、上記範囲を超えると、押出加工性や柔軟性を損なうおそれがあるからである。

[0025] つぎに、上記（Ａ）～（Ｃ）の各成分について具体的に説明する。

[0026] すなわち、上記半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）としては、具体的には、ポリアミド４Ｔ（ＰＡ４Ｔ），ポリアミド６Ｔ（ＰＡ６Ｔ），ポリアミドＭＸＤ６（ＰＡＭＸＤ６），ポリアミド９Ｔ（ＰＡ９Ｔ），ポリアミド１０Ｔ（ＰＡ１０Ｔ），ポリアミド１１Ｔ（ＰＡ１１Ｔ），ポリアミド１２Ｔ（ＰＡ１２Ｔ）、ポリアミド１３Ｔ（ＰＡ１３Ｔ）等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0027] また、上記脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）としては、具体的には、ポリアミド４６（ＰＡ４６），ポリアミド６（ＰＡ６），ポリアミド６６（ＰＡ６６），ポリアミド９２（ＰＡ９２），ポリアミド９９（ＰＡ９９），ポリアミド６１０（ＰＡ６１０），ポリアミド６１２（ＰＡ６１２），ポリアミド１１（ＰＡ１１），ポリアミド９１２（ＰＡ９１２），ポリアミド１２（ＰＡ１２），ポリアミド６とポリアミド６６との共重合体（ＰＡ６／６６），ポリアミド６とポリアミド１２との共重合体（ＰＡ６／１２）等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0028] また、上記エラストマー（Ｃ）としては、例えば、スチレン系，オレフィン系，塩化ビニル系，ポリエステル系，ポリウレタン系，ポリアミド系のエラストマーが用いられる。

[0029] 上記スチレン系エラストマーとして、具体的には、スチレンブタジエンス

チレンブロック共重合体（ＳＢＳ），スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ），スチレンイソブチレンブロック共重合体（ＳＩＢ），スチレンイソブチレンスチレンブロック共重合体（ＳＩＢＳ），スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）等があげられる。また、上記オレフィン系エラストマーとして、具体的には、エチレンープロピレンージエンゴム（ＥＰＤＭ）あるいはエチレンープロピレンゴム（ＥＰＭ）のブレンド物，エチレンーブテン共重合体，エチレン-αオレフィン共重合体，リアクターＴＰＯ等があげられる。さらに、オレフィン系エラストマーとして、例えば、エチレン，プロピレン，ブタジエン等のオレフィンやジエンモノマーを単独重合または共重合したポリオレフィン系エラストマーに、無水マレイン酸、シリコーン(シラン)、塩素、アミン、アクリル、エポキシ化合物等でポリマー側鎖および末端を化学修飾することによって得られる、変性ポリオレフィン系エラストマーを用いることもできる。また、上記塩化ビニル系エラストマーとしては、ＰＶＣ／ゴムあるいは可塑剤のブレンド物の一部を部分架橋したもの等があげられる。また、上記ポリエステル系エラストマーとしては、ポリブチレンテレフタレート／ポリエーテル／ポリブチレンテレフタレート共重合体等があげられる。また、上記ポリウレタン系エラストマーとしては、ポリエーテルポリオール，ポリカーボネートポリオール，ポリエステルポリオール等のポリオールとイソシアネートとの反応により得られる共重合体等があげられる。また、上記ポリアミド系エラストマーとしては、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、ポリアミド１２／ポリエステル共重合体等があげられる。

[0030] そして、上記の各種エラストマーは、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なお、上記の各種エラストマーは、接着性や加工性に優れるよう、必要に応じ、無水マレイン酸変性あるいはエポキシ変性して使用してもよい。

[0031] なお、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物には、上記（Ａ）～（Ｃ）の

各成分以外に、架橋剤（加硫剤を含む）、カーボンブラック、シリカ、老化防止剤、加硫促進剤、加硫助剤、加工助剤、可塑剤、軟化剤、受酸剤、接着剤成分（レゾルシノール系化合物、メラミン系化合物等）、着色剤、スコーチ防止剤等を、必要に応じて適宜に配合しても差し支えない。

[0032] 本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物は、例えば、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）と、未架橋のエラストマー（Ｃ）とを、２軸混練機等を使用して、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）の融点付近の温度（２００～２５０℃）で混練（エラストマー（Ｃ）が特定の粒径を示すまで混練）し、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）中にエラストマー（Ｃ）を微分散させた後、この混練物と、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）とを混合することにより、調製することができる。なお、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）との混合は、特に限定はないが、例えば、ホース製造時に、そのホース製造用の押出成形機（例えば、プラスチック工学研究所社製の多層押出成形機）を用いて、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）の融点付近の温度（２６０～３１０℃）で溶融混合することにより行なうことができる。また、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物に、上記（Ａ）～（Ｃ）成分以外の材料を配合する場合、その配合するタイミングは特に限定されないが、例えば、エラストマー（Ｃ）用の加硫剤等を配合する場合、エラストマー（Ｃ）に作用させるものであるため、通常、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）と混練する前のエラストマー（Ｃ）に混合するといったことが行われる。

[0033] つぎに、本発明の冷媒輸送ホースについて説明する。本発明の冷媒輸送ホースとしては、例えば、図２に示すように、冷媒と接する管状の樹脂層２１の外周面にゴム層２２ａが形成され、その外周面に補強層２３を介して、外面ゴム層２２ｂが形成されたものがあげられる。そして、図２の冷媒輸送ホースにおいては、樹脂層２１が、上述した本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物の加硫物からなるものである。

[0034] 上記樹脂層２１の外周のゴム層（ゴム層２２ａおよび外面ゴム層２２ｂ）を形成する材料としては、特に限定はなく、例えば、ブチルゴム（ＩＩＲ）

、塩素化ブチルゴム（ＣＩ－ＩＩＲ），臭素化ブチルゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ）等のハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、エチレンープロピレンージエンゴム（ＥＰＤＭ）、エチレンープロピレンゴム（ＥＰＭ）、フッ素ゴム（ＦＫＭ）、エピクロロヒドリンゴム（ＥＣＯ）、アクリルゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム（ＣＰＥ）、ウレタンゴム等のゴム材料に、加硫剤、カーボンブラック等を適宜に配合したものが用いられる。なかでも、耐候性等の観点から、エチレンープロピレンージエンゴム（ＥＰＤＭ）が好適に用いられる。なお、上記ゴム層の材料中には、必要に応じて、カーボンブラック、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加工助剤、白色充填材、可塑剤、軟化剤、受酸剤、着色剤、スコーチ防止剤等が適宜に配合される。

[0035] また、本発明の冷媒輸送ホースには、図２のように、必要に応じ、補強層２３を形成してもよい。上記補強層２３は、図示のように、二つのゴム層の間に介在させることが、その機能（ホース耐圧性能）が充分発揮されることから、好ましい。上記補強層３は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ），ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ），アラミド，ポリアミド（ナイロン），ビニロン，レーヨン，金属ワイヤ等の補強糸を、スパイラル編組，ニット編組，ブレード編組等によって編組することにより補強層として構成することができる。

[0036] なお、本発明の冷媒輸送ホースは、単数ないし複数の構成層を備えた冷媒輸送ホースであって、その少なくとも一つの構成層が、本発明の冷媒輸送ホース用樹脂組成物からなるものであればよく、図２に示した構成に限定されるものではない。また、図２に示すように、複数のゴム層を備える場合は、各ゴム層は同じゴム基材を用いて形成しても差し支えない。なお、冷媒輸送ホースの層間接着性向上のため、各層間には接着剤を塗布しても差し支えない。

[0037] つぎに、本発明の冷媒輸送ホースの製法について説明する。すなわち、まず、樹脂層２１用材料となる本発明の樹脂組成物、ゴム層（ゴム層２２ａお

よび外面ゴム層２２ｂ）用材料となるゴム組成物をそれぞれ準備する。そして、樹脂層２１用材料となる本発明の樹脂組成物を、マンドレル上でホース状に押し出して、管状の樹脂層２１を形成する。つぎに、樹脂層２１の外周面に、ゴム層２２ａ用材料を押出成形して、ゴム層２２ａを形成した後、その外周面に補強糸をブレード編組等して補強層２３を形成する。さらに、上記補強層２３の外周面に、ゴム組成物を押出成形して、外面ゴム層２２ｂを形成する。そして、これを所定の条件（好ましくは、１７０℃×３０～６０分）で加硫した後、マンドレルを抜き取る。このようにして、図２に示すように、管状の樹脂層２１の外周面にゴム層２２ａが形成され、その外周面に補強層２３を介して外面ゴム層２２ｂが形成された冷媒輸送ホースを作製することができる。

[0038] 本発明の冷媒輸送ホースにおいて、ホース内径は５～４０ｍｍの範囲が好ましい。また、上記樹脂層２１の厚みは、０．０２～２ｍｍの範囲が好ましく、特に好ましくは０．１５～０．２ｍｍであり、ゴム層２２ａの厚みは、０．５～５ｍｍの範囲が好ましく、特に好ましくは１．５～２ｍｍであり、外面ゴム層２２ｂの厚みは、０．５～２ｍｍの範囲が好ましく、特に好ましくは１～１．５ｍｍである。

実施例

[0039] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0040] 〔実施例１〕

〈樹脂組成物の調製〉

脂肪族ポリアミド樹脂であるポリアミド６（ＰＡ６）（宇部興産社製、ナイロン６　１０３０Ｂ）と、エラストマー（変性エチレン－α－オレフィン共重合体、三井化学社製、タフマーＭＨ７０２０）とを準備し、エラストマーの含有量が、脂肪族ポリアミド樹脂とエラストマーとの合計量の２７重量％となるよう配合し、これを、２軸混練機（ＪＳＷ社製）を使用し、２３０℃で４～５分間混練し、脂肪族ポリアミド樹脂中にエラストマーを未架橋の

状態で微分散させた。このようにして得られた混練物１０重量％と、半芳香族ポリアミド樹脂であるＰＡ９Ｔ（クラレ社製、ジェネスタＮ１００１Ａ）９０重量％とを、押出成形機（プラスチック工学研究所社製）を使用し、３１０℃で溶融混合することにより、樹脂組成物を調製した。なお、このようにして調製された樹脂組成物に対し、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）による観察および赤外線吸収スペクトル(ＩＲ)測定を行ったところ、図１に示すように、半芳香族ポリアミド樹脂からなる相の中に、脂肪族ポリアミド樹脂が分散され、その分散された脂肪族ポリアミド樹脂の中に、エラストマーが粒子状で含有されていることが確認された。そして、そのエラストマー粒子数十個の粒子径を測定して平均値を算出した結果、平均粒径は１μｍであった。

[0041] 〈ホースの作製〉

上記で調製した樹脂組成物を、ＴＰＸ（三井化学社製）製のマンドレル（外径１２ｍｍ）上にホース状に溶融押出成形して、管状の樹脂層（厚み０．１５ｍｍ）を形成した。つぎに、この樹脂層の外周面に、ＥＰＤＭをゴム成分とするゴム組成物を押出成形して、ゴム層（厚み１．６ｍｍ）を形成した。つぎに、このホース体の外周面にＰＥＴ糸のブレード編組により補強層を形成し、さらに上記補強層の外周面に、ＥＰＤＭをゴム成分とするゴム組成物の押出成形により、外面ゴム外層を形成（厚み１．０ｍｍ）した。そして、１７０℃で３０分間加硫した後、この積層ホース体からマンドレルを抜き取り、長尺の成形品を切断することにより、ホースを作製した（図２参照）。

[0042] 〔実施例２〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた半芳香族ポリアミド樹脂の配合量を、樹脂組成物全量の８０重量％とし、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）の配合量を、樹脂組成物全量の２０重量％とした。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0043]〔実施例３〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた半芳香族ポリアミド樹脂の配合量を、樹脂組成物全量の７０重量％とし、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）の配合量を、樹脂組成物全量の３０重量％とした。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0044]〔実施例４〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた半芳香族ポリアミド樹脂の配合量を、樹脂組成物全量の６０重量％とし、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）の配合量を、樹脂組成物全量の４０重量％とした。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0045]〔比較例１〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた半芳香族ポリアミド樹脂の配合量を、樹脂組成物全量の５０重量％とし、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）の配合量を、樹脂組成物全量の５０重量％とした。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0046]〔比較例２〕

実施例１の樹脂組成物に代えて、半芳香族ポリアミド樹脂であるＰＡ９Ｔのみを用いた。そして、それを用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0047]〔比較例３〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）に代えて、エラストマーのみを、樹脂組成物全量の１０重量％の割合で配合した。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0048] 〔比較例４〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた、エラストマーを微分散させた脂肪族ポリアミド樹脂（混練物）に代えて、脂肪族ポリアミド樹脂のみを、樹脂組成物全量の１０重量％の割合で配合した。それ以外は、実施例１と同様にして、樹脂組成物の調製を行った。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0049] 〔比較例５〕

実施例１の樹脂組成物の調製に用いた、半芳香族ポリアミド樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂およびエラストマーを、その配合割合を実施例１と同じにして、それらを同時にブレンドするため、押出成形機（プラスチック工学研究所社製）を使用して２９０℃で溶融混合し、樹脂組成物を調製した。なお、このようにして調製された樹脂組成物に対し、走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）による観察および赤外線吸収スペクトル(ＩＲ)測定を行ったところ、樹脂組成物中で、エラストマーは、平均粒径１～１０μｍの粒子上で含有されている状態となっていた。そして、その樹脂組成物を用いて、実施例１と同様にして、ホースを作製した。

[0050] このようにして得られた、実施例および比較例の樹脂組成物（およびホース）に関して、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。その結果を、後記の表１に併せて示した。

[0051] 〔押出加工性〕

ホース作製時に、マンドレル上にホース状に溶融押出成形された樹脂組成物を、目視観察し、ウェルドラインおよび偏肉が確認されるものを×、偏肉までは確認されないがウェルドラインは確認されるものを△、ウェルドラインおよび偏肉が確認されないものを○と評価した。

[0052] 〔柔軟性〕

ホースを、直径２００ｍｍの管状の筒（マンドレル）に巻きつけ、その巻きつけ度合により、柔軟性の評価を行った。すなわち、上記巻きつけにより、ホースの樹脂層がキンク（座屈）しなかったものを○、樹脂層がキンク（

座屈）したものを×と表示した。

[0053] 〔耐冷媒透過性〕

ホース長５００ｍｍのホースに対し、代替フロンガス（ＨＦＣ－１３４ａ）を１２ｇ封入して、ホースの両端開口部に栓をし、その後、このホースを１００℃のオーブン中に放置した。そして、ホースの減量を時間とともにプロットし、その傾きにより、ホースの透過面積に対する、１日あたりの代替フロンガス透過量（ＨＦＣ－１３４ａ透過係数、ｍｇ・ｍｍ／ｃｍ^2・ｄａｙ）を算出した。そして、半芳香族ポリアミド樹脂であるＰＡ９Ｔのみによって樹脂層が形成された比較例２のホースにおける代替フロンガス透過量の測定値を１００とし、この値に対し、各ホースにおける代替フロンガス透過量の測定値を指数換算した。そして、耐冷媒透過性の評価において、上記指標が１５０以下であるものを○、１５０を超えるものを×と評価した。

[0054] [表1]

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
押出加工性	○	○	○	○	○	×	△	○	×
柔軟性	○	○	○	○	○	×	○	×	○
耐冷媒透過性	○	○	○	○	×	○	×	○	×

[0055] 上記結果から、実施例品は、いずれも、耐冷媒透過性に優れるとともに、押出加工性、柔軟性に優れることがわかる。

[0056] これに対し、比較例１では、実施例のものに比べ、樹脂層の材料における半芳香族ポリアミド樹脂の割合が少なすぎ、耐冷媒透過性に劣る結果となった。比較例２では、樹脂層の材料が半芳香族ポリアミド樹脂のみであることから、押出加工性、柔軟性に劣る結果となった。比較例３では、樹脂層の材料が、半芳香族ポリアミド樹脂にエラストマーをそのまま配合したものであることから、半芳香族ポリアミド樹脂中でのエラストマーの分散性が悪く、耐冷媒透過性に劣る結果となった。比較例４では、樹脂層の材料が、半芳香族ポリアミド樹脂に脂肪族ポリアミド樹脂を配合したものであるが、実施例

のように脂肪族ポリアミド樹脂中にエラストマーが微分散されていないため、柔軟性に劣る結果となった。比較例５では、樹脂層の材料が実施例と同じであるが、実施例と異なり、全ての材料を同時にブレンドしていることから、図１に示す分散状態とは異なり、不均一状態となり、押出加工性、耐冷媒透過性が劣る結果となった。

[0057] なお、上記実施例における樹脂層の材料として、半芳香族ポリアミド樹脂にはＰＡ９Ｔを、脂肪族ポリアミド樹脂にはＰＡ６を、エラストマーにはオレフィン系エラストマーを使用しているが、これ以外の半芳香族ポリアミド樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂およびエラストマーを用いた場合であっても、実施例と同様の手順で樹脂組成物を調製しホースを作製することにより、実施例と同様、冷媒輸送用ホースとして優れた性能が得られることが、実験により確認された。

[0058] また、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、全て本発明の範囲内である。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の冷媒輸送ホースは、エアコン・ラジエター等に用いられる二酸化炭素，フロン，代替フロン，プロパン等の冷媒の輸送ホースに使用される。なお、上記冷媒輸送ホースは、自動車用のみならず、その他の輸送機械（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）等にも用いることができる。

符号の説明

[0060] １ 半芳香族ポリアミド樹脂

２ 脂肪族ポリアミド樹脂

３ エラストマー

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）を主成分とし、下記の（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有する冷媒輸送ホース用樹脂組成物であって、（Ａ）成分からなる相の中に（Ｂ）成分が分散され、その分散された（Ｂ）成分の中に、未架橋の（Ｃ）成分が粒子状で含有されていることを特徴とする冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

（Ａ）半芳香族ポリアミド樹脂。

（Ｂ）脂肪族ポリアミド樹脂。

（Ｃ）エラストマー。

[請求項2] 半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）がマトリクス相を形成し、未架橋のエラストマー（Ｃ）を含有する脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が島相（ドメイン）を形成している、請求項１記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

[請求項3] エラストマー（Ｃ）が、平均粒径０．１～１μｍの粒子状で含有されている、請求項１または２記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

[請求項4] （Ｃ）成分の含有量が、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との合計量の１０～４０重量％である、請求項１～３のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

[請求項5] （Ａ）成分の含有量が、冷媒輸送ホース用樹脂組成物全量の６０～９０重量％である、請求項１～４のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

[請求項6] 半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）が、ポリアミド４Ｔ（ＰＡ４Ｔ），ポリアミド６Ｔ（ＰＡ６Ｔ），ポリアミドＭＸＤ６（ＰＡＭＸＤ６），ポリアミド９Ｔ（ＰＡ９Ｔ），ポリアミド１０Ｔ（ＰＡ１０Ｔ），ポリアミド１１Ｔ（ＰＡ１１Ｔ），ポリアミド１２Ｔ（ＰＡ１２Ｔ）およびポリアミド１３Ｔ（ＰＡ１３Ｔ）からなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項１～５のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

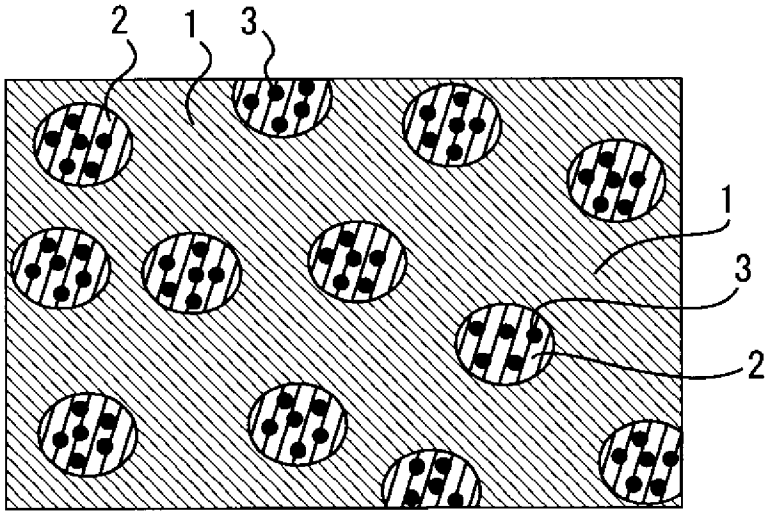
[請求項7] 脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）が、ポリアミド４６（ＰＡ４６），ポリアミド６（ＰＡ６），ポリアミド６６（ＰＡ６６），ポリアミド９２（ＰＡ９２），ポリアミド９９（ＰＡ９９），ポリアミド６１０（ＰＡ６１０），ポリアミド６１２（ＰＡ６１２），ポリアミド１１（ＰＡ１１），ポリアミド９１２（ＰＡ９１２），ポリアミド１２（ＰＡ１２），ポリアミド６とポリアミド６６との共重合体（ＰＡ６／６６），およびポリアミド６とポリアミド１２との共重合体（ＰＡ６／１２）からなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項１～６のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

[請求項8] エラストマー（Ｃ）が、スチレン系，オレフィン系，塩化ビニル系，ポリエステル系，ポリウレタン系およびポリアミド系からなる群から選ばれた少なくとも一つの系のエラストマーである、請求項１～７のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物。

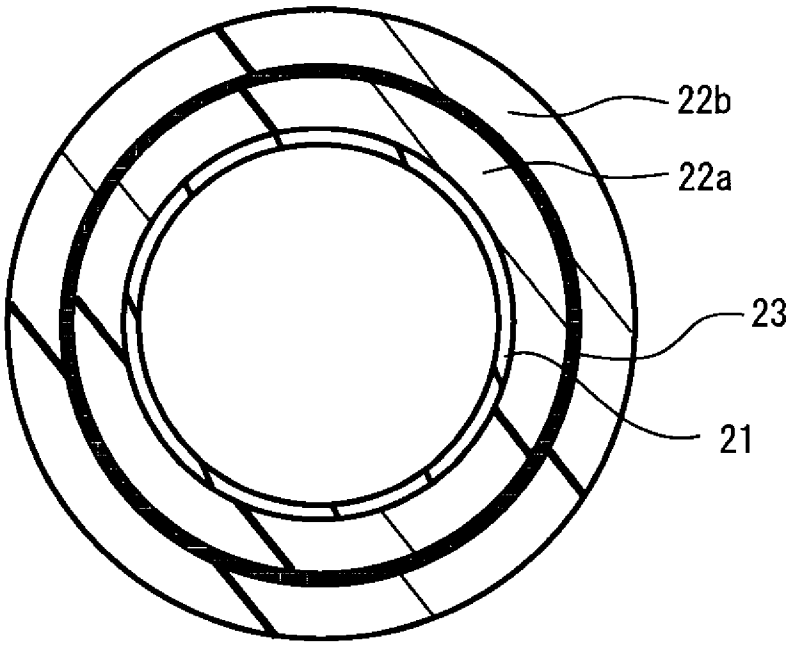
[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物の製法であって、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）と、未架橋のエラストマー（Ｃ）とを混練し、脂肪族ポリアミド樹脂（Ｂ）中にエラストマー（Ｃ）を微分散させた後、この混練物と、半芳香族ポリアミド樹脂（Ａ）とを混合することを特徴とする冷媒輸送ホース用樹脂組成物の製法。

[請求項10] 単数ないし複数の構成層を備えた冷媒輸送ホースであって、その少なくとも一つの構成層が、請求項１～８のいずれか一項に記載の冷媒輸送ホース用樹脂組成物からなることを特徴とする冷媒輸送ホース。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/079747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/00(2006.01)i, *F16L11/08*(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)
C08L77/00, F16L11/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2006-2130 A (Bridgestone Corp.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; paragraphs [0004], [0009], [0010], [0011], [0017], [0029], [0041], [0042], [0047]; examples & WO 2005/097903 A1	1-10
Y	JP 2004-181628 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraph [0031] (Family: none)	1-10

☐ 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
"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 02 March, 2012 (02.03.12)	Date of mailing of the international search report 27 March, 2012 (27.03.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７９７４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/00(2006.01)i, F16L11/08(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.　C08L77/00, 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
Y	JP 2006-2130 A (株式会社ブリヂストン) 2006.01.05, 特許請求の範囲、[0004][0009][0010][0011][0017][0029][0041][0042][0047] 実施例 & WO 2005/097903 A1	１－１０
Y	JP 2004-181628 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004.07.02, 特許請求の範囲、[0031] (ファミリーなし)	１－１０

☐　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 ０２．０３．２０１２	国際調査報告の発送日 ２７．０３．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　９２７９ 渡辺　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７