

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3800944号
(P3800944)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.	F I	
B 2 9 C 47/04 (2006.01)	B 2 9 C 47/04	
B 2 9 C 47/06 (2006.01)	B 2 9 C 47/06	
B 3 2 B 1/08 (2006.01)	B 3 2 B 1/08	A
B 3 2 B 25/16 (2006.01)	B 3 2 B 25/16	
F 1 6 L 11/04 (2006.01)	F 1 6 L 11/04	

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-300594 (P2000-300594)	(73) 特許権者	000219602
(22) 出願日	平成12年9月28日(2000.9.28)		東海ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-103412 (P2002-103412A)		愛知県小牧市東三丁目1番地
(43) 公開日	平成14年4月9日(2002.4.9)	(74) 代理人	100097733
審査請求日	平成16年1月27日(2004.1.27)		弁理士 北川 治
		(72) 発明者	神戸 忍
			愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	西山 高広
			愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	篠原 英樹
			愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ゴムホースの製造方法及び積層ゴムホース

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともゴム内層とゴム外層とを備え、前記ゴム内層にはAN量(結合アクリロニトリル含有量)が43~55%であるNBR(アクリロニトリル・ブタジエンゴム)又はH-NBR(水素化アクリロニトリル・ブタジエンゴム)、あるいはこれらのいずれかとPVC(ポリ塩化ビニル)とのブレンドゴムを用い、前記ゴム外層を構成するゴム組成物が、10~40phrの可塑剤、DBP吸油量が100ml/100g以上である40~120phrのカーボンブラック、又は15~70phrのシリカ系充填剤を含むNBR・PVC(NBRとPVCのブレンドゴム)又はNBR・EPDM(NBRとEPDMのブレンドゴム)である積層ゴムホースを製造する場合において、

前記積層ゴムホースの内径を20mm以下、ホース管壁部の総肉厚を2mm以上、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3以上に設計したもとの、前記ゴム外層にはホースの加硫成形温度での最低ムーニー粘度が25~65であるゴム組成物を用い、かつ、

前記ゴム内層及びゴム外層をノンマンドレルにて同時押し出し及び加硫することを特徴とする積層ゴムホースの製造方法。

【請求項2】

前記ゴム外層を構成するゴム組成物であるNBR・PVCが、AN量が25~43%のNBR55~80重量%と、PVC20~45重量%とのブレンドゴムであることを特徴とする請求項1に記載の積層ゴムホースの製造方法。

【請求項3】

10

20

前記ゴム外層を構成するゴム組成物であるNBR・EPDMが、AN量が25～43%のNBR30～70重量%と、EPDM30～70重量%とのブレンドゴムであることを特徴とする請求項1に記載の積層ゴムホースの製造方法。

【請求項4】

請求項1～請求項3のいずれかに記載の製造方法により製造されたものであることを特徴とする積層ゴムホース。

【請求項5】

前記積層ゴムホースが自動車用燃料ホースであることを特徴とする請求項4に記載の積層ゴムホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層ゴムホースの製造方法及び積層ゴムホースに関し、更に詳しくは、安価なゴム材料を用いて燃料や気化燃料に対する優れた不透過性を示す積層ゴムホースを構成し、しかもこのようなホースを簡易で低コストなプロセスによって製造可能とした、積層ゴムホースの製造方法及び積層ゴムホースに関する。

【0002】

【従来技術】

米国におけるいわゆるSHE D規制と同様の自動車からの燃料透過性の規制が、国内及び欧州においても西暦2000年より実施される。従って、燃料透過性に対する寄与率の高い自動車用燃料ホースにおいては、特にその対策が強く求められている。

【0003】

従来、内層に燃料不透過性の優れたFKM(フッ素ゴム)を用いたもとの、外層にはNBR・PVCやECO(エピクロルヒドリンゴム)を用いた2層構造の燃料ホース(特開平4-171381号公報)が提案されている。内層にポリアミド樹脂やフッ素樹脂を用いると共に外層にはNBR・PVCやECOを用いた2層構造の燃料ホース(特開平11-304058号公報)も提案されている。内層にFKM又はNBRを用い、フッ素樹脂の中間層を設け、更に外層にはNBR・PVCやECOを用いた3層構造の燃料ホース(特開平11-300892号公報)も提案されている。しかしこれらの積層ホースは燃料不透過性が向上するものの、FKM等の高価な材料を使用する必要がある、樹脂層を形成する場合には製造プロセス上においてもコスト高になると言う問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一方、通常のNBR系ゴム(NBR, H-NBRや、これらとPVC等の他種ゴムとのブレンドゴム)は前記の厳しい燃料透過規制をクリアすることが難しいが、最近に到り、これらのゴムにおけるNBRのAN量を高い領域に設定すると、優れた燃料不透過性が得られることが分かって来た。この事実は、安価なNBR系ゴムによって優れた燃料不透過性を示す燃料ホースを構成できる可能性を示しており、例えば本件出願人は特願平11-182450号において、既にそのような燃料ホースを提案している。

【0005】

しかしながら、高AN量のNBR系ゴムはムーニー粘度が低くなりがちであり、とりわけ加硫時の加熱により急激にムーニー粘度が低下する傾向がある。そのため、高AN量のNBR系ゴムを用いたゴムホースの製造においては、内径が余程小さいホースや、内径に比較して管壁部の肉厚が余程大きいホースでない限り、いわゆるヘタリを防止するため、押出し成形された未加硫ホースにマンドレル(芯材)を挿入して加硫することを余儀なくされていた。そして周知のように、マンドレルを用いる加硫法はノンマンドレル加硫法に比較して製造効率が悪く、生産コストも高くなる。従って、高AN量のNBR系ゴムを用いることにより、材料面で折角低コスト化しても、製造プロセス面で低コスト化できないため、コスト改善効果が未だ不十分であると言う不具合があった。

【0006】

10

20

30

40

50

そこで本発明は、この不具合を解決することを課題とする。本願発明者は、以下の3点の着眼により上記課題を解決し、本願発明を完成した。

1) ホースの内層に高AN量のNBR系ゴムを用いることにより、安価で優れた燃料不透過性を示す積層ゴムホースを構成する。

2) ホースの外層を耐ヘタリ性のある適宜なゴム組成物により構成し、この外層を前記内層と同時に押し出し及び加硫させることにより、外層の支持効果によって内層のヘタリを防止する。

3) 上記2)の効果を的確なものとするため、外層ゴム組成物の耐ヘタリ性を加硫成形温度での最低ムーニー粘度(JIS規定)によって規定する。

【0007】

10

【課題を解決するための手段】

(第1発明の構成)

上記課題を解決するための本願第1発明(請求項1に記載の発明)の構成は、少なくともゴム内層とゴム外層とを備え、前記ゴム内層にはAN量(結合アクリロニトリル含有量)が43~55%であるNBR(アクリロニトリル・ブタジエンゴム)又はH-NBR(水素化アクリロニトリル・ブタジエンゴム)、あるいはこれらのいずれかとPVC(ポリ塩化ビニル)とのブレンドゴムを用い、前記ゴム外層を構成するゴム組成物が、10~40phrの可塑剤、DBP吸油量が100ml/100g以上である40~120phrのカーボンブラック、又は15~70phrのシリカ系充填剤を含むNBR・PVC(NBRとPVCのブレンドゴム)又はNBR・EPDM(NBRとEPDMのブレンドゴム)である積層ゴムホースを製造する場合において、前記積層ゴムホースの内径を20mm以下、ホース管壁部の総肉厚を2mm以上、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3以上に設計したもとの、前記ゴム外層にはホースの加硫成形温度での最低ムーニー粘度が25~65であるゴム組成物を用い、かつ、前記ゴム内層及びゴム外層をノンマンドレルにて同時押し出し及び加硫する、積層ゴムホースの製造方法である。

20

【0008】

(第2発明の構成)

上記課題を解決するための本願第2発明(請求項2に記載の発明)の構成は、前記第1発明に係るゴム外層を構成するゴム組成物であるNBR・PVCが、AN量が25~43%のNBR55~80重量%と、PVC20~45重量%とのブレンドゴムである、積層ゴムホースの製造方法である。

30

【0009】

(第3発明の構成)

上記課題を解決するための本願第3発明(請求項3に記載の発明)の構成は、前記第1発明に係るゴム外層を構成するゴム組成物であるNBR・EPDMが、AN量が25~43%のNBR30~70重量%と、EPDM30~70重量%とのブレンドゴムである、積層ゴムホースの製造方法である。

【0010】

(第4発明の構成)

上記課題を解決するための本願第4発明(請求項4に記載の発明)の構成は、前記第1発明~第3発明に係る製造方法により製造されたものである、積層ゴムホースである。

40

【0011】

(第5発明の構成)

上記課題を解決するための本願第5発明(請求項5に記載の発明)の構成は、前記第4発明に係る積層ゴムホースが自動車用燃料ホースである、積層ゴムホースである。

【0015】

【発明の作用・効果】

(第1発明の作用・効果)

第1発明においては、ゴム内層にはAN量を高く設定したNBR系ゴムを用いるので、ゴム内層に高価なFKM等を用いたり樹脂層を設けたりする場合に比較して、優れた燃料不

50

透過性を発揮する積層ゴムホースを安価に構成することができる。反面、上記ゴム内層は一般的にムーニー粘度が低く、特に加硫時の加熱によりヘタリを起こし易い。ヘタリを起こした状態で加硫されると、いびつな管形状となるため、ホース外観上の異常の他、金属パイプ等との接続部から燃料漏れを起こす危険性などがある。そのため、通常ならば、ゴム内層の押し出し及び加硫の際にマンドレルの使用を要する処である。

【 0 0 1 6 】

しかし第1発明においては、ホースの加硫成形温度での最低ムーニー粘度が25～65であるゴム組成物を以てホースのゴム外層を構成している。本願発明者の実験によれば、積層ゴムホースの内径を20mm以下、ホース管壁部の総肉厚を2mm以上、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3以上に設計した場合には、加硫成形温度で上記の最低ムーニー粘度を示すゴム組成物は十分な耐ヘタリ性を示す。従って、上記のゴム内層とゴム外層とを同時押し出し及び加硫することにより、これらのプロセスをノンマンドレルで行っても、このゴム外層の支持効果によってゴム内層のヘタリが防止される。そのため、製造プロセスのノンマンドレル化によるコスト低減も達成できる。但し、積層ゴムホースの内径が20mmを超え、ホース管壁部の総肉厚が2mm未満であり、あるいは総肉厚の内のゴム外層の肉厚が1/3未満である場合には、ゴム内層のヘタリに対するゴム外層の上記支持効果が不十分となる。

10

【 0 0 1 7 】

なお、輸送燃料の流量確保等のホース実用上の要求から、積層ゴムホースの内径が3mm未満である場合や、ホース管壁部の総肉厚が5mmを超える場合は余り実用的ではない。又、総肉厚の内のゴム外層の肉厚が9/10を超えると、ゴム内層による燃料不透過性が不十分となる恐れがある。

20

【 0 0 1 8 】

(第2発明の作用・効果)

ゴム内層を構成するゴム組成物としては、AN量が43～55%であるNBR又はH-NBRが、優れた燃料不透過性を示すという意味からも、加硫時の最低ムーニー粘度が低くゴム外層の支持効果を要するという意味からも、特に好ましい。又、これらのいずれかとPVCとのブレンドゴムも、同上に意味から特に好ましく、しかもPVCが基本的には燃料不透過性に寄与する成分であり、かつ、ゴム組成物に耐候性や耐オゾン性を与える点で好ましい。

30

【 0 0 1 9 】

(第3発明の作用・効果)

ゴム外層を構成するゴム組成物としては、NBR系(AN量が高く設定されていないもの)のゴムを含めて、ゴム外層に一般的に要求される耐候性、耐オゾン性、耐燃料油性、耐油性等に優れ、かつ安価なものが好ましい。具体的には、NBR・PVC又はNBR・EPDMである。又、NBR系以外ではヒドリンゴム、CPE、CR、又はCSMが好ましく例示される。

【 0 0 2 0 】

(第4発明の作用・効果)

ゴム外層を構成するゴム組成物として特に好ましいものの一例が、AN量が25～43%のNBR55～80重量%と、PVC20～45重量%とがブレンドされたNBR・PVCである。この場合のゴム外層は、ホースの加硫成形温度での最低ムーニー粘度を25～65に調整し易く、ゴム内層を補完して一定の燃料不透過性を示し、かつ、耐候性、耐オゾン性、耐燃料油性、耐油性等にも優れる。

40

【 0 0 2 1 】

(第5発明の作用・効果)

ゴム外層を構成するゴム組成物として特に好ましいものの他の一例が、AN量が25～43%のNBR30～70重量%と、EPDM30～70重量%とがブレンドされたNBR・EPDMである。この場合においても、ゴム外層はホースの加硫成形温度での最低ムーニー粘度を25～65に調整し易く、ゴム内層を補完して一定の燃料不透過性を示し、か

50

つ、耐候性、耐オゾン性、耐燃料油性、耐油性等にも優れる。

【0022】

(第6発明の作用・効果)

上記第4発明又は第5発明において、ゴム組成物のホース加硫成形温度での最低ムーニー粘度を25~65に調整する手段は任意であるが、好ましい手段の一つとして、10~40phrの可塑剤、DBP給油量が100ml/100g以上である40~120phrのカーボンブラック、又は15~70phrのシリカ系充填剤を配合することが挙げられる。

【0023】

上記可塑剤の配合により、最低ムーニー粘度を調整すると同時にゴム外層の柔軟性及び低温下におけるホース特性を有効に改良できる。上記カーボンブラックの配合により、最低ムーニー粘度を調整すると同時にホースの導電性を高め、燃料ホースの帯電に基づく不具合を有効に予防できる。上記シリカ系充填剤の配合により、最低ムーニー粘度を調整すると同時に耐熱老化性、耐劣化燃料油性等を有効に改良できる。

10

【0024】

(第7発明の作用・効果)

第7発明の積層ゴムホースは、第1発明~第6発明の製造方法により製造されたものであるため、安価に得ることができ、優れた燃料不透過性を示し、かつ加硫時のヘタリに基づく外観不良やパイプ接続部のシール性不良等の不具合を伴わない。

【0025】

(第8発明の作用・効果)

上記第7発明に係る積層ゴムホースは任意の用途に用いることができるが、特に自動車用燃料ホースとして好適に使用することができる。

20

【0026】

【発明の実施の形態】

次に、第1発明~第8発明の実施の形態について説明する。以下において単に「本発明」と言うときは第1発明~第8発明を一括して指している。

【0027】

〔積層ゴムホース〕

本発明に係る積層ゴムホースは、少なくともゴム内層とゴム外層とを備えるが、他の任意のホース構成要素、例えば中間ゴム層や補強層等を備えることもできる。図1にゴム内層1とゴム外層2とを備える積層ゴムホース3を例示し、図2にゴム内層1と中間ゴム層あるいは補強層である中間層4とゴム外層2とを備える積層ゴムホース5を例示する。通常の場合、ゴム内層は積層ゴムホースの最内層を構成し、ゴム外層は積層ゴムホースの最外層を構成するが、必ずしもこれらの構成に限定されない。

30

【0028】

積層ゴムホースの用途は限定されないが、その柔軟性や優れた燃料不透過性等の特性に鑑み、好ましくは各種の燃料ホース、特に好ましくは自動車用燃料ホース、とりわけ好ましくはガソリンや気化ガソリンに対する耐透過性が要求される自動車のブリーザーホースやエバポレーションホースに用いられる。

40

【0029】

積層ゴムホースの設計諸元には、製造時におけるノンマンドレルにての押出し及び加硫を良好に行うための、一定の制約がある。即ち、「第1発明の作用・効果」の項で述べた理由から、積層ゴムホースの内径を20mm以下、ホース管壁部の総肉厚を2mm以上、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3以上に設計する。更に好ましくは、積層ゴムホースの内径を3~20mm、ホース管壁部の総肉厚を2~5mm、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3~9/10とする。一層好ましくは、総肉厚：ホース内径の比を1：4~1：1とする。

【0030】

〔ゴム内層〕

50

積層ゴムホースにおけるゴム内層には、優れた燃料不透過性を実現するために、AN量を高く設定したNBR又はH-NBRを含むゴム組成物を用いる。

【0031】

高AN量の設定内容は、目的とする燃料不透過性の程度に対応して一律には限定されないが、好ましくはAN量が43%以上である。但し、AN量が55%を超えると、加硫時ムーニー粘度の低下が余りにも大きいため、好ましくない場合がある。

【0032】

ゴム内層に用いるゴム組成物としては、AN量が43~55%であるNBR又はH-NBR、あるいはこれらのいずれかと他種のゴムとのブレンド材、とりわけPVCとのブレンド材を好ましく例示できる。これらのゴム組成物に対して、その燃料不透過性等の特性を著しく阻害しない範囲において、可塑剤、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤、カーボンブラック、白色充填剤等の公知の各種の配合剤を任意に配合することができる。以上のように構成されたゴム内層用ゴム組成物は、その加硫温度における最低ムーニー粘度が10~50程度(特にその低い方の値の領域)を示すことが多い。

【0033】

〔ゴム外層〕

積層ゴムホースにおけるゴム外層には、加硫成形温度におけるJIS規定の最低ムーニー粘度が25~65であるゴム組成物を用いる。

【0034】

上記の「加硫成形温度」は、ゴム内層及びゴム外層を構成するゴム組成物の種類や、その加硫系の如何によって任意に決定されるものであり、一律には規定できない。しかし、後述のようにゴム内層及びゴム外層を同時加硫することから、通常は両者のゴム組成物の最適加硫温度のうち高い方の温度に設定され、多くの場合150°C程度とされる。

【0035】

上記「最低ムーニー粘度」に25~65と言う幅を持たせたのは、積層ゴムホースの上記設計諸元との関係からである。即ち、積層ゴムホースが上記のように内径20mm以下、ホース管壁部の総肉厚2mm以上、総肉厚の内のゴム外層の肉厚を1/3以上に設計されている限りにおいて、ゴム外層用ゴム組成物の加硫成形温度における最低ムーニー粘度が25以上であれば、加硫時のホースのヘタリが有効に防止される。

【0036】

そして、ホース内径が上記の上限値20mmに近く、総肉厚が上記の下限值2mmに近く、又は総肉厚に占めるゴム外層の肉厚比が上記の下限值1/3に近い場合、最低ムーニー粘度としては上限値65に近い方が、より好ましい。但し、最低ムーニー粘度が65を超えると、押出成形に支障を来す。逆に、ホース内径値や総肉厚値あるいは総肉厚中のゴム外層の肉厚比が上記の上限値もしくは下限値から離れる程、最低ムーニー粘度としては下限値25に近い領域にシフトさせる余裕が出る。なお、「第1発明の作用・効果」の項で述べた種々の理由から、積層ゴムホースの内径は3mm以上、ホース管壁部の総肉厚は5mm以下、総肉厚の内のゴム外層の肉厚は9/10以下であることが、それぞれ好ましい。

【0037】

ゴム外層を構成するゴム組成物の種類は限定されないが、具体的には、NBR・PVC、NBR・EPDM、ヒドリンゴム、CPE、CR又はCSMが好ましい。上記NBRを含むブレンドゴムにおいて、NBRはそのAN量を高い領域(例えば、43%を超える領域)に設定していないものである。

【0038】

とりわけ好ましいゴム組成物が、NBR・PVCであって、AN量が25~43%のNBR55~80重量%と、PVC20~45重量%とのブレンドゴム、及び、NBR・EPDMであって、AN量が25~43%のNBR30~70重量%と、EPDM30~70重量%とのブレンドゴムである。

【0039】

更に、上記のNBR・PVC又はNBR・EPDMが、10～40phrの可塑剤、DBP給油量が100ml/100g以上である40～120phrのカーボンブラック、又は15～70phrのシリカ系充填剤を含む場合、「第6発明の作用・効果」の項で述べた理由から、とりわけ好ましい。

【0040】

好適に用いられる可塑剤としては、例えば旭電化社製の「アデカサイザーRS-107(商品名)」や、「アデカサイザーRS-540(商品名)」等のエーテル-エステル系可塑剤を挙げることができるが、これらに限定されない。好適に用いられるカーボンブラックとしては、比較的粒径が小さくストラクチャーの大きなグレードの導電効果の高いCBが好ましいが、これらに限定されない。好適に用いられるシリカ系充填剤としては、例えば日本シリカ社製の「ニプシールVN3」等が好ましいが、これらに限定されない。

10

【0041】

ゴム外層を構成するゴム組成物に対して、使用目的を著しく阻害しない範囲において、上記以外にも、プロセスオイル、加硫剤、加硫促進剤等の公知の各種の配合剤を任意に配合することができる。

【0042】

〔積層ゴムホースの製造方法〕

本発明に係る積層ゴムホースの製造方法は、上記それぞれの未加硫ゴム組成物を用いたゴム内層及びゴム外層を、マンドレルを使用することなく同時に押出し、かつ前記加硫温度において同時に加硫するものである。ゴム内層とゴム外層との間に中間ゴム層等を含む場合には、これも同時に押出し、加硫する。押出し及び加硫工程において、ムーニー粘度の不足したゴム内層がゴム外層により支持されてヘタリが起こらないことは、前記の通りである。

20

【0043】

ノンマンドレルによる具体的な押出し及び加硫のプロセスは、公知の各種の方式を任意に採用すれば良い。例えば、各層を同時に押出した未加硫の積層ゴムホースを円形の皿の上に渦巻き状に載置し、皿ごと加硫缶に導入して所定の加硫温度で加硫した後、取り出して必要な長さにカットすることができる。又、各層を同時に押出した未加硫の積層ゴムホースを長尺にカットしてトタン板状に多数の載置溝を備えた皿の該載置溝に沿って載置し、この皿ごと加硫缶に導入して所定の加硫温度で加硫した後、取り出して長尺の積層ゴムホースを必要な長さにカットすることもできる。

30

【0044】

加硫条件はゴム組成物の種類や加硫系に応じて任意であるが、例えば、130℃～180℃において5～90分程度の条件とすることができる。

【0045】

【実施例】

〔積層ゴムホースの作製〕

末尾の表4に示す実施例-1～実施例-12、比較例-1～比較例-8に係る積層ゴムホースを作製した。これらの各例に係る積層ゴムホースは、いずれも前記図1に示すゴム内層及びゴム外層からなる2層構造のホースである。

40

【0046】

上記のゴム内層を構成するゴム組成物の配合処方、表4の「材料構成」の項中の「内層」の項にA～Gのいずれかの記号を以て示され、A～Gの具体的な配合処方は、末尾の表1におけるA～Gの項に重量部表記によって示されている。更に、これらのゴム組成物の、加硫温度(150℃)における、JIS K6300に規定する最低ムーニー粘度が、各項に対応する「最低ムーニー粘度」の欄に示されている。

【0047】

上記のゴム外層を構成するゴム組成物の配合処方は、表4の「材料構成」の項中の「外層」の項に1～8のいずれかの丸付き数字を以て示され、1～8の丸付き数字の具体的な配合処方は、末尾の表2における1～8の項に重量部表記によつ

50

て示されている。更に、これらのゴム組成物の、加硫温度（150℃）における、JIS K6300に規定する最低ムーニー粘度が、各項に対応する「最低ムーニー粘度」の欄に示されている。

【0048】

又、表1及び表2に表記した各種NBR系ゴムにおけるNBR又はH-NBRのAN量、ブレンドされたゴムの重量%数、カーボンブラックのDBP給油量等の他、これらのゴム又は配合剤の商品名及び提供メーカー名を、表3に示す。表3中、「NBR・PVC-2」及び「NBR・PVC-3」については、本願発明者が調製したものであるため、商品名及び提供メーカー名を表記しない。

【0049】

ホースの作製に当たり、ゴム内層及びゴム外層を構成するゴム組成物をそれぞれバンバリーミキサー、2本ロールを用いて混練りし、ゴム内層とゴム外層とを2軸同時押し出しに供した。その際の積層ゴムホースの内径、総肉厚及びゴム内層/ゴム外層の肉厚比は、表4の「ホースの寸法」の項中の「内径」、「総肉厚」及び「肉厚比(内/外)」の項にそれぞれ示す。そして、各例とも長さ100mのホースを押し出して円形の皿の上に渦巻き状に載置し、皿ごと加硫缶に導入して150℃で30分間のスチーム加硫に供した後、取り出して各例に係る積層ゴムホースを得た。

【0050】

〔積層ゴムホースの評価〕

上記各例に係る積層ゴムホースについて、以下の「偏平率測定」、「ガソリン透過試験」の評価を行った。

【0051】

（積層ゴムホースの偏平率測定）

上記各例に係る加硫完了後の積層ゴムホースを、常温で数時間放置して形状を安定させた後、そのホース断面の最長外径aと最短外径bとを測定し、b/aの値が0.8以上であるものを（良好）、0.8未満であるものを×（不良）と評価して、表4の「偏平率」の項に表記した。

【0052】

（積層ゴムホースのガソリン透過性評価）

適当な所定の長さにカットした各例に係る積層ゴムホースに、評価用のPHASE IIガソリンを封入した状態で、両端を適宜な治具で密栓し、40℃にて168時間の熱老化を行った。次に、封入されたPHASE IIガソリンを更新し、更新直後のホース全体重量W0を測定すると共に、そのまま40℃にて72時間の熱老化を行い、熱老化直後のホース全体重量W1を測定した。

【0053】

そして、ホースにおける封入ガソリンと接する内表面積（ cm^2 ）、ホース管壁部の肉厚（mm）と、上記W0及びW1の値より、以下の式1によりガソリン透過係数（ $\text{mg} \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 / \text{day}$ ）を算出した。そしてガソリン透過係数が20以下のものを（良好）、20を超えるものを×（不良）と評価して、表4の「透過性」の項に表記した。

【0054】

【表1】

10

20

30

40

	実 A	実 B	実 C	実 D	比 E	比 F	比 G
NBR-1	100	100	—	—	—	100	—
NBR-2	—	—	100	100	—	—	—
NBR-3	—	—	—	—	—	—	100
H-NBR	—	—	—	—	100	—	—
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
FEF-HSカーボンブラック	—	—	—	60	60	—	60
MAFカーボンブラック	60	30	60	—	—	20	—
可塑剤(DBCA)	30	30	30	10	30	30	3
イオウ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促進剤TMTD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促進剤CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
最低ムーニー粘度	20	12	25	48	25	8	60

10

【 0 0 5 5 】

【 表 2 】

	実 ①	実 ②	実 ③	実 ④	実 ⑤	比 ⑥	比 ⑦	比 ⑧
NBR・PVC-1	100	100	—	—	—	—	100	100
NBR・PVC-2	—	—	100	—	—	—	—	—
NBR・PVC-3	—	—	—	—	—	100	—	—
NBR・EPDM	—	—	—	100	—	—	—	—
GECCO	—	—	—	—	100	—	—	—
酸化亜鉛	5	5	5	5	—	5	5	5
鉛丹	—	—	—	—	5	—	—	—
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
MAFカーボンブラック	10	60	60	60	60	60	—	60
SRFカーボンブラック	—	—	—	—	—	—	60	—
シリカ	50	—	—	—	—	—	—	—
可塑剤(DBCA)	20	20	20	—	10	20	20	40
可塑剤(DOP)	—	—	—	20	—	—	—	—
イオウ	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5
促進剤TMTD	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5
促進剤CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5
促進剤ETU	—	—	—	—	1	—	—	—
最低ムーニー粘度	35	32	28	50	62	20	22	20

20

30

【 0 0 5 6 】

【 表 3 】

NBR-1	AN量=50%	ニポールDN003	日本ゼオン社製
NBR-2	AN量=42%	ニポールDN101	日本ゼオン社製
NBR-3	AN量=34%	ニポールDN212	日本ゼオン社製
H-NBR	AN量=44%	ゼットポール1020	日本ゼオン社製
NBR・PVC-1	AN量=34% PVC=30%	ニポール1203JN	日本ゼオン社製
NBR・PVC-2	AN量=41% PVC=30%		
NBR・PVC-3	AN量=46% PVC=30%		
NBR・EPDM	AN量=41% EPDM=40%	NE61	JSR社製
GECO		セクロン3105	日本ゼオン社製
FEF-HSカーボン	DBP吸油量=180[ml/100g]	旭F-200	旭カーボン社製
MAFカーボン	DBP吸油量=133[ml/100g]	シースト116	東海カーボン社製
SRFカーボン	DBP吸油量=68[ml/100g]	シーストS	東海カーボン社製
シリカ	(白色充填材)	ニブシールVN3	日本シリカ製シリカ系充填材

10

【 0 0 5 7 】

【 表 4 】

20

	材料構成				ホースの寸法			ホースの評価結果	
	内層	Vm	外層	Vm	内径	総肉厚	肉厚比 (内/外)	扁平率	透過性
実施例-1	A	20	①	35	15	3	1/1	○	○
" -2	A	20	②	32	15	3	1/1	○	○
" -3	A	20	③	28	15	3	1/1	○	○
" -4	B	12	③	28	15	3	1/1	○	○
" -5	C	25	③	28	15	3	1/1	○	○
" -6	D	48	③	28	15	3	1/1	○	○
" -7	E	25	③	28	15	3	1/1	○	○
" -8	A	20	④	50	15	3	1/1	○	○
" -9	A	20	⑤	62	15	3	1/1	○	○
" -10	A	20	②	32	20	2.5	1/1	○	○
" -11	A	20	②	32	15	3	2/1	○	○
" -12	A	20	②	32	15	3	1/2	○	○
比較例-1	F	8	②	32	15	3	1/1	×	○
" -2	G	60	②	32	15	3	1/1	○	×
" -3	A	20	⑥	20	15	3	1/1	×	○
" -4	A	20	⑦	22	15	3	1/1	×	○
" -5	A	20	⑧	20	15	3	1/1	×	○
" -6	A	20	②	32	30	3	1/1	×	○
" -7	A	20	①	35	15	3	3/1	×	○
" -8	A	20	②	32	15	3	1/3	○	×

30

40

Vm: 最低ムーニー粘度

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 積層ゴムホースの一実施形態を示す断面図である。

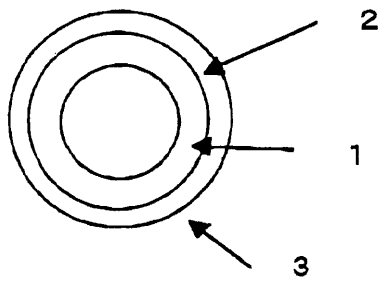
【 図 2 】 積層ゴムホースの一実施形態を示す断面図である。

【 符号の説明 】

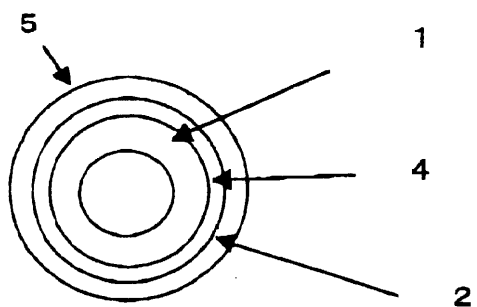
50

- 1 ゴム内層
- 2 ゴム外層
- 3, 5 積層ゴムホース
- 4 中間層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
B 2 9 K	19/00 (2006.01)	B 2 9 K 19:00
B 2 9 K	27/06 (2006.01)	B 2 9 K 27:06
B 2 9 K	105/16 (2006.01)	B 2 9 K 105:16
B 2 9 L	9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00
B 2 9 L	23/00 (2006.01)	B 2 9 L 23:00

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開平11-300892(JP,A)
特開平10-122445(JP,A)
特開平09-239807(JP,A)
特開平07-314610(JP,A)
特開平10-061838(JP,A)
特開昭55-005853(JP,A)
特開平01-247158(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 47/00~47/96

B32B 1/00~1/10

B32B 25/00~25/20

B32B 31/00~31/30

F16L 11/00~11/18