

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
F16L 11/12

(45) 공고일자 1996년05월09일
(11) 공고번호 특1996-0006174

(21) 출원번호	특1987-0014001	(65) 공개번호	특1988-0007961
(22) 출원일자	1987년12월09일	(43) 공개일자	1988년08월29일
(30) 우선권주장	특허원 제297720 1986년12월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	요코하마 고무 가부시끼가이샤 모토야마 가즈오 일본국 도요코도 미나토구 신바시 5조메 36반 11고		

(72) 발명자 미토 준
일본국 가나가와켄 나카군 니노미야마찌 유리가오까 1-2-1242
기따미 데쯔
일본국 가나가와켄 하다노시 니시따아와라 182-4
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 이재춘 (책자공보 제4456호)

(54) 저투과성 호스

요약

내용 없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

저투과성 호스

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 냉매수송용 호스의 일예를 도시하는 측평면도.

제2도는 및 제3도는 종래의 냉매수송용 호스의 측평면도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-------------|------------|
| 1 : 내관 | 2 : 보강층 |
| 3 : 외관 | 4 : 고무층 |
| 5 : 수지층 | 6 : 내관의 외층 |
| 7 : 내관의 중간층 | 8 : 내관의 내층 |

[발명의 상세한 설명]

산업상의 이용분야

본 발명은 프레온 가스와 같은 냉매수송용 또는 가솔린, 경유 등의 연료수송용으로서 균형이 잡힌 실용성능을 갖는 저투과성 호스에 관한 것이다.

종래의 기술

종래, 상기 냉매수송용 또는 연료수송용 등에 사용되는 호스로서는 호스의 내층을 내유성이 있는, 냉매나 연료의 투과성이 낮은 고무 예를들어 니트릴 고무로 형성한 호스나 이 내층을 고무와 수지의 2층으로 형성한 호스 등이 제안되어 있지만, 상기 저투과성에 부가하여 호스특성으로서 요구되는 유연성, 내스트레스 크랙성(내염화아연)으로 표시되는 내구성, 내수분 투과성 등의 실용성능 모두를 만족하는 호스는 아직 알려져있지 않다는 것이 현재 상황이다.

예를들면, 제2도에 도시한 바와같이, 내관(1)과 외관(3) 사이에 보강층(2)을 샌드위치형으로 형성한 3층구조의 호스에 있어서, 상기 내관을 고무 단독으로 형성한 호스가 알려져 있지만, 이 호스는 유연하고 내수분 투과성이 양호한 반면, 내투과성이 나빠, 실용상 만족할만한 성능을 구비한다고는 말할 수 없다.

또, 제2도에 도시한 호스의 개량 호스로서, 제3도에 도시한 바와같이 외관(3), 보강층(2) 및 내관(1)으로 이루어지는 호스의 상기 내관(1)을 고무층(4)과 수지층(최내층)(5)으로 구성하고, 이 수지층을 나일론6, 나일론 6.66 공중합체(이하, 나일론 6.66이라 칭함), 나일론 11, 나일론 12 등으로 구성한 호스가 알려져 있다. 그러나, 이와 같은 제3도에 도시된 호스에 있어서, 상기 수지층이 나일론 6 또는 나일론 6.66으로 되는 경우는 내투과성, 특히 내프레온 투과성에는 뛰어나지만, 내스트레스 크랙성이 나빠, 실용성을 만족하지 않으며, 상기 수지층을 나일론 11 또는 나일론 12로 구성한 호스는 나일론 6 또는 나일론 6.66과는 대략 반대로 내스트레스 크랙성에는 뛰어나지만, 내프레온 투과성이 나빠져, 마찬가지로 실용성을 만족하지 않는다.

그래서, 본 발명자들은 앞서 제3도에 도시된 바와같은 호스에 있어서, 상기 내관(1)의 수지층을 나일론6 또는 나일론 6.66과 나일론 11과 폴리올레핀의 3 내지 4성분으로 되는 수지조성물로 형성한, 뛰어난 유연성을 갖고, 또한 내가스 투과성 내스트레스 크랙성 등이 비교적 양호한 호스를 제안하였지만, 더욱 예의 검토를 진행하여 본 발명을 찾아낸 것이다.

[발명의 목적]

본 발명의 목적은 냉매나 연료에 대해 낮은 투과성을 나타낼 뿐 아니라, 내수분 투과성이 뛰어나고, 내스트레스 크랙성 등으로 대표되는 내구성이 크며, 유연성이 풍부한 호스, 특히 냉매수소이나 연료 수소용 등으로서 극히 유용한 저투과성 호스를 제공하는데 있다.

[발명의 구성]

이와같은 본 발명의 목적은, 내관, 보강층 및 외관으로 이루어지는 호스에 있어서, 상기 내관이 내층, 중간층 및 외층의 적어도 3층으로 구성되며, 상기 내층이 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지, 상기 중간층이 나일론 6과 나일론 6.66 공중합체중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지 및, 상기 외층이 고무로 각각 형성되어 이루어지는 저투과성 호스에 의해 달성할 수가 있다.

이하, 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

제1도는 본 발명의 저투과성 호스의 측면도이며, 도면에 있어서 1은 내관, 2는 보강층, 3은 외관 이고, 상기 내관(1)은 외층(6), 중간층(7) 및 내층(8)의 3층 구조를 갖고 있다.

본 발명의 특징은 상기 호스를 구성하는 내관으로서, 수송매체에 직접 접하는 내층(8)을 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지로, 중간층(7)을 나일론 6과 나일론 6.66 공중합체중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지로, 또한 상기 외층을 고무로 각각 형성한 적어도 3층으로 되는 복합구조로 한 점에 있다.

상기 내관(1)의 내층(8)을 구성하는 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지의 구체예로서는, 상기 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나의 각각 단독 또는 혼합수지, 적어도60중량% 이상의 상기 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나와 그 이외의 폴리아미드계 수지, 예를들어 40중량% 이하의 나일론 6과의 블렌드 폴리머가 있다.

상기 내관의 내층(8)을 상기 나일론 11과 나일론 12중 어느 하나를 필수성분으로 하는 폴리아미드계 수지로 크랙성을 부여할 수가 있지만, 상기 내층의 두께는 내관(1) 전체 두께에 대해 5 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 10%의 범위내로 하는 것이 좋다.

그리고, 상기 내층(8)에 접한 중간층(7)을 형성하는 나일론 6과 나일론 6.66중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지로서는, 나일론 6 또는 나일론 6.66 각각 단독 또는 혼합수지외에, 적어도 40중량%의 나일론 6과 나일론 6.66중 어느 하나에 상기 나일론 6과 나일론 6.66 이외의 폴리아미드계 수지, 예를들어 나일론 11이나 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로 대표되는 폴리올레핀계 수지 등 60중량% 이하와의 블렌드폴리머가 있다.

이 중간층(7)을 형성하는 수지는 내프레온 가스 투과성을 호스에 부여하는 중요한 기능을 갖지만, 특히 내층과 동일 폴리아미드계 수지인 것에 의해, 상기 내층(8)에 대한 구조적 일체화에 기여한다. 이러한 관점에서 사이 중간층을 형성하는 폴리아미드계 수지로서, 40 내지 80중량%의 나일론 6과 나일론 6.66 중 어느하나에 5 내지 30중량%의 나일론 11 및 10 내지 40중량%의 폴리올레핀계 수지를 배합한 수지조성물이 유리하다.

또, 상기 중간층(7)의 두께는 내관(1)의 전체 두께에 대해 5 내지 25%, 바람직하게는 5 내지 20%의 범위내로 하는 것이 좋다.

게다가, 저투과성 호스를 구성하는 보강층(2)과 접하는 내관(1)의 외층(6)은 호스의 유연성에 기여하는 각종 고무, 예를들면 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 클로로설폰화 폴리에틸렌(CSM), 에틸렌 프로필렌 디엔 3원 공중합체 고무(EPDM), 부티고무(IIR), 염소화 부틸 고무(CI-IIR), 히드린 고무(CHR,CHC), 아크릴 고무(ACM) 등으로부터 형성된다. 그러나, 상기 내층 및 중간층과의 호스 특성상의 밸런스를 고려하면, NBR, CSM, EPDM, CHR, CHC, IIR, CI-IIR이 바람직하다.

이 외층(6)의 두께는 내관(1)의 전체 두께에 대해 50 내지 90%, 바람직하게는 60 내지 80%를 점하는 것이 좋다.

또한, 상기 내관(1)을 구성하는 외층(6), 중간층(7) 및 내층(8)의 적층구조를 보다 구체화한 복합구조로하기 위해, 각 층의 상호간을 유효하게 접합하는 접합체를 부여할 수가 있고, 이에 따라 구조적 일체화와 함께, 호스로서의 기계적 강도, 내구성 등을 개량시킬 수가 있다.

본 발명에 따라 저투과성 호스의 제조방법으로서의 공지의 수단을 적용해주므로써 용이하게 제조할 수가 있다.

예를들면, 미리 이형체를 부여한 맨드릴위에 2중 수지 압출기를 이용하여, 상기 압출기의 압출 헤드

로부터 호스의 내관의 내층과 중간층을 형성하는 수지를 각각 압출하여 2층 구조의 수지 튜브를 성형한다. 이 수지 튜브를 성형한 맨드릴을 고무 성형기에 통과하게 하여, 이 수지 튜브위에 고무를 압출하여 고무제의 외층을 형성한다. 또한, 수지 튜브 표면에 필요에 따라 염화고무계 접착제, 페놀수지계 접착력, HRH계 접착제 등의 접착제를 도포, 분무 등에 의해 부여한 후, 고무층을 형성할 수가 있다.

이렇게 해서 형성된 내관(1) 위에 편조기를 사용하여 적절한 강도사를 편조하고, 외편조한 보강층 위에 고무 압출기를 이용하여 고무제 외관을 형성한다. 이와같이 하여, 내관, 보강층 및 외관이 형성된 맨드릴은 130 내지 170℃, 양호하게는 140 내지 160℃의 온도 범위내에서 가압하에 가열되고, 고무층을 유향처리하여 냉각한 후, 최후에 맨드릴을 인발해주므로서 본 발명의 호스가 얻어진다.

[발명의 효과]

본 발명에 따른 호스는 프레온 가스 투과량이 약 5g/m²시간 이하이고, 내스트레스 크랙성이 적어도 30일 이상이라고 하는 뛰어난 호스 특성 및 극히 유연하고 뛰어난 내수분 투과성을 갖기 때문에, 냉매, 연료등의 매체의 수송용 호스로서의 실용상의 요구 특성 전부를 실질적으로 동시에 만족하는 것이다.

(실시예)

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명에 따른 호스의 내관이 내층, 중간층 및 외층의 적어도 3층으로 구성되며, 또한 상기 내층 및 중간층이 각각 특정의 수지 조성을 만족할 필요가 있는 이유 및 본 발명의 효과에 대해 구체적으로 설명한다.

또한, 실시예에 있어서 프레온 가스 투과량, 내스트레스 크랙성, 호스 유연성, 수분 투과율은 각각 다음의 측정법에 의해서 측정된 값이다.

프레온 가스 투과량의 측정 :

JRA 규격-JRA 2001에 준한다(일본 냉동 공조 공업회 규격).

피팅 어셈블리 호스에 냉매(프레온 R-12)를 호스 내용적 1cm³당 0.6±0.1g으로 0.45m의 호스에 용입한다. 측정온도 100℃에서 96시간 방치하고, 24시간과 96 사이의 감량(가스 투과량)을 측정하여, g/m²/72 시간으로 수치를 환산하였다.

내스트레스 크랙성 :

스트레스 크랙이라 함은 배관으로부터 용출하는 금속이온(특히, Zn 이온) 또는 유향유중에 존재하는 금속 이온에 의해 발생하는 수지재의 응력 크랙현상이다. 금속 이온의 염화물, 특히 염화아연이 스트레스 크랙에 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.

JIS-1호 덤벨(압출 튜브 사용)상에 50% ZnCl₂ 수용액을 적하하고, 100℃의 분위기중에 방치하여 24시간마다 관찰과 적하를 반복하여, 적하점 중심에 크랙이 발생할 때까지의 일수로 평가한다.

호스 유연성:

호스 외경의 10배의 반경을 갖는 원호를 따라 호스를 구부리고, 굽힘 반경은 굽힘반경의 10배(10D)로부터 측정하기 시작하여, 3배까지 차례로 굽힘 응력을 측정(n=2)한다.

이 결과, 얻어진 굽힘력과 굽힘 반경의 플롯 곡선으로부터 규정 반경(4배)의 수치를 얻는다.

수분 투과율:

50℃ 오븐속에 5시간 방치한 호스의 내용적의 80%에 상당하는 체척의 건조제(몰레큐라 시이브 3A)를 그 호스에 봉입하여, 밀폐한다. 50℃×95% RH의 분위기하에 방치하고, 120 시간마다에 480 시간까지 건조제의 중량을 측정하여, mg/cm²/일로 수치를 환산한다.

(실시예 1 내지 12, 비교예 1 내지 10)

제1표 내지 제2표에 표시하는 칫수, 내관을 구성하는 내층, 중간층 및 외층의 폴리머 및 고무의 종류 또는 그 조성의 호스를 제작하고, 얻어진 호스의 특성을 측정하여, 동일하게 제1표 내지 제2표에 나타냈다.

표중, N-6은 도레이(주)제 나일론 6수지(CM-1041), N-11은 아트켄사제 나일론 11 수지(BESNOTL), N-12는 아트켄사제 나일론 12수지(AESNOTL)이다.

또, 표중, CSM, CR, C1-1IR, EPDM 및 NBR의 배합 조성(중량부)을 이하에 나타낸다.

[표 1]

		실시예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
내관내층	구성폴리머	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11	N-11
	두께(mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
내관중간층	구성폴리머	N-6	N-6/11/ POL 주1)	N-6	N-6	N-6	N-6 : 66	N-6/11/ POL 주2)	N-6/11/ POL 주3)	N-6	N-6/11/ POL 주2)	과동	과동
	두께(mm)	0.6	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
내관외층	구성고무	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	NBR	NBR	NBR	C1-IR
	두께(mm)	1.3	1.6	1.6	1.4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.4	1.6
보강층 구성 소재		레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드	레이온 브레이드
외관	소재	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CR	CR	CR	CR
	두께(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
프랙은 가스 투과량 (g/m ² hr)		1.0	1.0	1.2	1.1	1.2	1.1	2.3	2.6	1.2	2.4	1.1	3.0
네스트레스 크랙성(%)		30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>	30>
오스유연성(kgf)		2.3 ^a	2.15	2.20	2.35	2.25	2.33	1.70	1.74	2.38	1.47	1.61	1.51
수분투과량(mg/cm ² /일)		0.38	0.32	0.28	0.32	0.29	0.28	0.29	0.29	0.56	0.60	0.42	0.22

표중, N-6은 나일론 6, N-66은 나일론 66, N-11은 나일론 11, N-12는 나일론 12, POL은 폴리올레핀, N-6:66은 나일론 6과 66과의 공중합체를 나타낸다.
 N-6/11/POL은 나일론 6과 나일론 11 및 폴리올레핀과의 수지조성물을 나타낸다.
 주1) 수지조성물의 배합조성은 N-6/11/POL=76.2/19.0/4.8부
 주2) 수지조성물의 배합조성은 N-6/11/POL=59.6/278.5/14.0부
 주3) 수지조성물의 배합조성은 N-6/11/POL=58.2/14.5/27.3부

[표 2]

		비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
내관내층	구성폴리머	N-11	N-6	N-6	N-6	N-11	무	무	무	무	N-11
	두께(mm)	0.35	0.35	0.1	1.0	1.0	-	-	-	-	2.0
내관중간층	구성폴리머	무	무	무	무	무	무	무	무	무	무
	두께(mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
내관외층	구성고무	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	NBR	NBR	CSM	C1-IR	무
	두께(mm)	1.65	1.65	1.9	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
보강층 구성 소재		레이온 브레이드									
외관	소재	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CSM	CR	CSM	CSM	CR
	두께(mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
프랙은 가스 투과량(g/m ² hr)		9.8	1.2	2.1	0.9	8.4	24.0	24.1	23.8	26.1	6.2
네스트레스 크랙성(%)		30>	2	2	6	30>	-	-	-	-	30>
오스유연성(kgf)		2.08	2.49	2.13	2.70	2.50	2.00	2.04	2.10	1.80	3.10
수분투과량(mg/cm ² /일)		-	-	-	-	0.36	0.60	0.61	0.30	0.20	0.8

표중, N-6은 나일론 6, N-66은 나일론 66, N-12는 나일론 12를 나타낸다.

CSM의 배합조성	
CSM(하이퍼론 40류폼사제)	100
카본 블랙 (아사히 카본제 아사히 #50)	60
· AC 폴리메틸렌	3
· 마그네시아	5
노화방지제 (오오우찌 신용화학제 노크백 NBC)	1
가스제 DOP(첫소 석유화학제)	10
리써어지(리써어지 황 1호)	5
속진제 TRA (사신화학공업제 산세라 TRA)	1.5
CR의 배합조성	
CR (니오프렌 W소화 니오프렌제)	
카본블랙 (아사히 카본제 아사히 #50)	60
스테아린산	1
마그네시아	4
노화방지제 (가와구찌화학제 안티지 OD)	2
연화제 (후지흥산제 훗플 1150N)	10
아연화	5
속진제 TU (산신화학공업제 산세라 22)	0.75
CI-IR의 배합조성	
CI-IR (엡스화학 플로로부틸 1066)	100
카본블랙 (아사히카본제 아사히 #50)	80
스테아린산	2
마그네시아	1
노화방지제 (가와구찌화학제 안티지 OD)	2
연화제 (후지흥산제 기계유 22)	5
아연화	5
속진제 TS (산신화학공업제 산세라 MSPO)	2
EPDM의 배합조성	
EPDM (스미프모화학 에스포렌 #506)	100

특허공고 96-6174 8/9

카본 블랙 (야사히카본재 야사히 #50)	100
프로세스유 (후지용산제 기제유 22)	60
스테인산	1
아연화	5
축진제 BZ (스미또모화학제 축진물 BZ)	2
축진제 TT (스미또모 화학제 축진물 TT)	0.5
축진제 TRA (스미또모화학제 축진물 TRA)	0.5
축진제 M (스미또모화학제 축진물 M)	1
NMR의 배합조성	
NBR (일본제온(주) 니플-1042)	100
카본 블랙 (야사히 카본재 야사히 #50)	80
아연화	5
스테인산	1
노화방지제 (가와구찌화학제 안티지 OD)	1
카소제 DOP (갯스석유화학제)	10
이오우	2
축진제 TS (산신화학공업제 산쇄화 MSPO)	1

(57) 청구의 범위

청구항 1

내관(1), 보강층(2) 및 외관(3)으로 이루어지는 호스에 있어서, 상기 내관(1)이 내층(8), 중간층(7) 및 외층(6)의 적어도 3층으로 구성되며, 상기 내층(8)이 나일론 11과 나일론 12 중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지로, 상기 중간층(7)이 나일론 6과 나일론 6.66 공중합체 중 어느 하나를 필수성분으로 함유하는 폴리아미드계 수지로, 상기 외층(6)이 고무로 각각 형성된 것을 특징으로 하는 저투과성 호스.

청구항 2

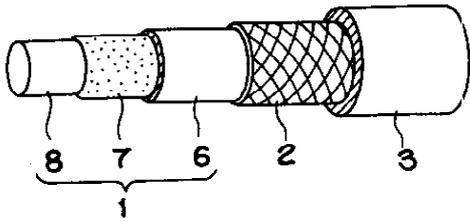
제1항에 있어서, 상기 내관(1)의 중간층(7)이 40 내지 80중량%의 나일론 6과 나일론 6.66 공중합체 중 어느 하나, 5 내지 30중량%의 나일론 11 및, 10 내지 40중량%의 폴리올레핀계 수지로 이루어진 수지조성물로 형성된 것을 특징으로 하는 저투과성 호스.

청구항 3

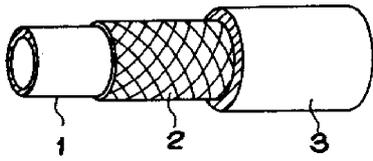
제1항 또는 제2항에 있어서, 호스의 프레온가스 투과량이 약 5g/m²/72시간 이하이며, 적어도 30일이 상의 내스트레스 크랙성을 갖는 것을 특징으로 하는 저투과성 호스.

도면

도면1



도면2



도면3

