(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
2018年5月31日(31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/096875 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 9/02 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *F16L 11/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/039240

(22) 国際出願日： 2017年10月31日(31.10.2017)

(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 2016-227665 2016年11月24日(24.11.2016) 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).

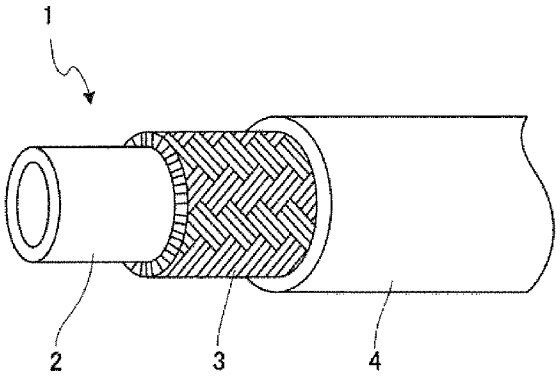
(72) 発明者: 飯塚 宗紀 (**IIZUKA Munenori**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(**PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２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,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR HOSE, AND HOSE

(54) 発明の名称： ホース用ゴム組成物及びホース



(57) Abstract: The present invention provides a rubber composition for a hose, the rubber composition including acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) as one rubber component, wherein the rubber composition for a hose is characterized in that said NBR component includes acrylonitrile-butadiene rubber having a weight-average molecular weight (Mw) of 280,000 or higher (specific high-molecular-weight NBR), said acrylonitrile-butadiene rubber (specific high-molecular-weight NBR) accounts for at least 60% by mass of the rubber component, and the acrylonitrile content included in the rubber component is 25-32% by mass. It is possible to provide a rubber composition that has improved toughness at high temperatures and exceptional heat resistance, oil resistance, and kink resistance, and that can be used especially suitably as the inner pipe rubber of a hydraulic hose.

WO 2018/096875 A1

［続葉有］

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, 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:本発明は、ゴム成分の一つとしてアクリロニトリルブタジエンゴム(ＮＢＲ)成分を含むホース用ゴム組成物であって、該ＮＢＲ成分には、重量平均分子量(Ｍｗ)が２８０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム(特定高分子量ＮＢＲ)が含まれ、該アクリロニトリルブタジエンゴム(特定高分子量ＮＢＲ)が上記ゴム成分に占める割合が６０質量％以上であると共に、上記ゴム成分中に含まれるアクリロニトリル含量が２５～３２質量％であることを特徴とするホース用ゴム組成物を提供する。高温時の靭性が向上し、耐熱性、耐油性及び耐加締め性に優れ、特に油圧ホースの内管ゴムに好適に使用できるゴム組成物を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： ホース用ゴム組成物及びホース

技術分野

[0001] 本発明は、高温時の靭性が向上し、耐熱性に優れ、特に油圧ホースの内管ゴムに好適に使用できるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて製造されたホースに関する。

背景技術

[0002] 油圧ホースの内管ゴムの材料として、一般的には、耐油性や耐熱性に優れるアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）が用いられている。アクリロニトリル・ブタジエンゴム（ＮＢＲ）は高極性のポリマー成分であり、油圧ホースの内管ゴムの重要な特性として求められる耐油性を担保する役割を有する。油圧ホースの内管ゴムの材料の性質としては、外管ゴムの要求特性とは異なり、油などと接触する観点から、耐油性のほか、耐寒性や金具加締め時の内管傷やバルジなどの耐加締め性が要求特性として挙げられるのが特徴である。

[0003] このような内管ゴムの材料を改善するため、例えば、特開２０１０－１２１６８１号公報には、ゴムホースの内管ゴムとして、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）とブタジエンゴム（ＢＲ）とのブレンドを用いることが記載されている。上記提案では、上記ポリブタジエンの分子量を適正な範囲に設計することにより作業性と疲労性を両立可能な内管ゴムが提案されている。

[0004] しかしながら、上記技術では、油圧ホースの内管ゴムにおいて、耐油性を担保する役割が大きいアクリロニトリル・ブタジエンゴム（ＮＢＲ）そのものの改良に関する規定はない。このため、油圧ホースの性能、特に、耐熱性については十分とは言えず、或いは、高温時において加締め金具部分でゴムの亀裂が発生するなど、ホースの加締め性（耐久性能）が低下するという問題があった。

[0005] そのほか、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）が用いられているホース用等のゴム材料としては、下記の特許文献２～５が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－１２１６８１号公報

特許文献2：特開２０１１－１５２４号公報

特許文献3：特開２０１０－２４８３１９号公報

特許文献4：特開２００４－２６２９９７号公報

特許文献5：特開２０１５－２０３０９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高温時の靭性が向上し、耐熱性、耐油性及び耐加締め性に優れ、特に油圧ホースの内管ゴムに好適に用いることのできるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたホースを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成するため、即ち、油圧ホースの内管ゴムの重要特性である耐油性のほか、耐熱性及び耐加締め性等を改良すべく、高極性ゴムであるアクリロニトリル－ブタジエンゴムの特性について着目し鋭意検討を重ねた結果、ゴム成分の一つとしてアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）成分を含むホース用ゴム組成物において、該ＮＢＲ成分には、重量平均分子量（Ｍｗ）が２８０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（特定高分子量ＮＢＲ）を含み、該特定高分子量ＮＢＲが上記ゴム成分に占める割合を６０質量％以上にすると共に、上記ゴム成分中に含まれるアクリロニトリル含量を２５～３２質量％とするように上記ゴム組成物を調製することにより、高温時の靭性が向上し、耐熱性に優れ、更に、高温時において加締め金具部分でゴムの亀裂が発生することの無い諸特性に優れたゴム組

成物を提供することができ、ホース用内管ゴムの要求特性を十分に満足し得るものであることを知見し、本発明を完成したものである。

[0009] 従って、本発明は、下記のホース用ゴム組成物、及び、該ゴム組成物を用いたホースを提供する。

１．ゴム成分の一つとしてアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）成分を含むホース用ゴム組成物であって、該ＮＢＲ成分には、重量平均分子量（Ｍｗ）が２８０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（特定高分子量ＮＢＲ）が含まれ、該アクリロニトリルブタジエンゴム（特定高分子量ＮＢＲ）が上記ゴム成分に占める割合が６０質量％以上であると共に、上記ゴム成分中に含まれるアクリロニトリル含量が２５～３２質量％であることを特徴とするホース用ゴム組成物。

２．上記ＮＢＲ成分が、２種類以上のアクリロニトリルブタジエンゴムからなり、これらのＮＢＲ成分の重量平均分子量（Ｍｗ）の平均値が２８０，０００以上である１記載のホース用ゴム組成物。

３．上記ゴム成分の全てが、重量平均分子量（Ｍｗ）が２６０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）である１又は２記載のホース用ゴム組成物。

４．上記ＮＢＲ成分以外のゴム成分として、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）及び天然ゴム（ＮＲ）からなる群から選ばれる少なくとも１種類を使用する１又は２記載のホース用ゴム組成物。

５．ホース内管用の材料として用いられる１～４のいずれかに記載のホース用ゴム組成物。

６．少なくとも内管ゴムと、該内管ゴムの外側に形成されたブラスめっきワイヤからなる補強層とを具備するホースにおいて、上記内管ゴムを１～５のいずれかに記載のゴム組成物で形成してなることを特徴とするホース。

７．油圧駆動装置の作動油が充填される油圧ホースである６記載のホース。

発明の効果

[0010] 本発明のホース用ゴム組成物によれば、比較的高分子量のアクリロニトリ

ルブタジエンゴム（ＮＢＲ）をゴム成分中の主材料として用いることにより、高温時の靭性が向上し、耐熱性及び耐油性に優れたゴムホースが得られる。また、本発明のゴム組成物によれば、従来の比較的低分子量のＮＢＲを用いたホース用ゴム組成物と比較して、高温時の加締め金具部分の亀裂発生が無く耐久性及び信頼性の高いゴムホースが得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る油圧ホースの一実施例を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明のホース用ゴム組成物は、ゴム成分の一つとしてアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）成分を含むホース用ゴム組成物であり、更には、特定の高分子量のアクリロニトリルブタジエンゴムを所定の割合で含むゴム組成物であり、特に、図１に示された油圧ホース１において内面ゴム層２を形成するゴムとして好適に用いられるものである。

[0013] 本発明のホース用ゴム組成物に用いられるゴム成分には、重量平均分子量（Ｍｗ）が２８０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）が含まれる。このＮＢＲについては、以下、「特定高分子量ＮＢＲ」と言う。

[0014] 本発明で用いる上記の特定高分子量ＮＢＲの重量平均分子量は、２８０，０００以上であり、好ましくは３００，０００以上であり、上限値としては、好ましくは４００，０００以下である。上記の特定高分子量ＮＢＲを用いることにより、ゴム加硫成形物の耐熱性及び耐久性が向上し得る。なお、特定高分子量ＮＢＲの分子量が大きすぎると、ゴム混練作業等の加工性に劣る場合がある。上記の重量平均分子量は、ＧＰＣによるポリスチレン換算の重量平均値であり、例えば、東ソー製の「ＥＣＯＳＥＣ」等を使用して測定することができる。

[0015] 上記の特定高分子量ＮＢＲがゴム成分に占める割合は６０質量％以上であり、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上であり、最

も好ましいのは１００質量％、即ち、ゴム成分の全てが上記の特定高分子量ＮＢＲであることである。該ＮＢＲの割合が上記範囲より少ない場合は、耐熱性や耐加締め性が低下するおそれや高圧下での使用時にバースト破壊などの不具合を招くおそれがある。

[0016] また、ゴム成分の全てが、重量平均分子量（Ｍｗ）が２６０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム〔ＮＢＲ（１）〕であることが好適である。このようなＮＢＲ（１）をゴム成分の全成分として使用することにより、耐油性と耐熱性とをより確実に確保し得るものである。

[0017] ゴム成分中に含まれるアクリロニトリル含量（ＡＮ含量）については、２５～３２質量％であり、特に、２６～３０質量％の範囲であることが好ましい。上記ＡＮ含量が３２質量％を超えると、耐寒性に劣り、逆に、上記ＡＮ含量が２５質量％より少なすぎると、耐油性が低下してしまうことになる。なお、ＡＮ含量の異なる２種以上のＮＢＲを混合した場合、そのＡＮ含量の平均値が上記の数値範囲を満たすようにする。

[0018] また、本発明においては、高温時の機械特性向上や耐加締め性の観点から、ＮＢＲ成分である低ニトリルＮＢＲ、中ニトリルＮＢＲ及び中高ニトリルＮＢＲの配合量を以下のように適宜調製することが好ましい。即ち、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）の全成分を１００質量部とすると、低ニトリルＮＢＲの配合量は１０～３０質量部であることが好ましく、特に１５～２５質量部であることが好ましい。また、中ニトリルＮＢＲの配合量は、ＮＢＲ成分１００質量部に対して３５～７０質量部であることが好ましい。また、中高ニトリルＮＢＲの配合量は、好ましくは２０質量部以上３５質量部未満であり、上限値として特に好ましくは３３質量部以下である。なお、上記の低ニトリルＮＢＲとは、アクリロニトリル含量（ＡＮ含量）が２６質量％未満のものをいい、中ニトリルＮＢＲとは２６質量％以上３０質量％未満のものをいい、中高ニトリルＮＢＲとは３０質量％以上３５質量％以下のものをいう。

[0019] 更に、本発明のゴム組成物中のＮＢＲ成分の構成としては、耐熱性をより

高める観点から、２種類以上のアクリロニトリルブタジエンゴムとし、これらのＮＢＲ成分の重量平均分子量（Ｍｗ）の平均値が２８０，０００以上となることが好適であり、より好ましくは２９０，０００以上、さらに好ましくは３００，０００以上、最も好ましくは３１０，０００以上である。また、ＮＢＲ成分の重量平均分子量（Ｍｗ）の平均値の上限としては、好ましくは３８０，０００以下、より好ましくは３５０，０００以下である。上記の平均値が大きすぎると、ゴム混練作業等の加工性に劣る場合がある。

[0020] 上記のように２種類以上のアクリロニトリルブタジエンゴムを用いる具体的態様（Ｉ），（ＩＩ）としては、例えば、本発明の必須成分である特定高分子量ＮＢＲを２種類又はそれ以上用いる態様（Ｉ）や、特定高分子量ＮＢＲを１種以上と、特定高分子量ＮＢＲではないＮＢＲを１種以上用いる態様（ＩＩ）などが挙げられる。

[0021] ゴム成分中の上記ＮＢＲ以外の部分は、公知の天然あるいは合成ゴム等を配合できる。具体的には、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、クロロプレンゴム、イソブチレン・イソプレンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、エポキシ化天然ゴム、アクリレートブタジエンゴム等の合成ゴム及びこれら合成ゴム又は天然ゴムの分子鎖末端が変性されたもの等を挙げることができ、これらの中から１種又は２種以上を適宜選択して使用すればよい。これらの中では、本発明で用いる特定高分子量ＮＢＲとの相溶性の点から、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）及び天然ゴム（ＮＲ）からなる群から選ばれる少なくとも１種類を使用することが特に好ましい。なお、上記のゴムを配合する場合は、ゴム成分１００質量部のうち２０質量部以下、特に１０質量部以下とすることが好ましい。

[0022] 本発明のゴム組成物には、架橋剤として硫黄を用いることができる。その配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１．５～３質量部、特に１．５～２．５質量部、更には２．０～２．５質量部とすることが好ましい。配

合量が３質量部を超えた場合は、耐熱性が低下してしまうおそれがあり、１．５質量部未満となった場合は、弾性率が低くなり機械特性の低下が起こるおそれがある。

[0023] また、加硫促進剤として酸化亜鉛（亜鉛華）を配合することができる。その配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して０．５～１０質量部とすることが好ましい。配合量が０．５質量部未満であると、加硫速度の向上効果がほとんど得られない場合がある。

[0024] また、本発明では上記ゴム成分に対して、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、上記以外の架橋剤（加硫剤）、加硫促進剤及び加硫促進助剤や、通常使用されているカーボン、老化防止剤、可塑剤、石油樹脂、加硫遅延剤、ワックス類、酸化防止剤、充填剤、発泡剤、オイル、滑剤、粘着付与剤、紫外線吸収剤、分散剤、相溶化剤、均質化剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0025] カーボンとしては、公知のものを使用できる。例えば、特に限定されるものではないが、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ、ＦＴ、ＭＴ等のカーボンブラックを挙げることができ、本発明においては、ＳＲＦを好適に用いることができる。また、これらのカーボンブラックは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記ゴム成分１００質量部に対するカーボンブラックの配合量は、下限値として好ましくは５０質量部以上、より好ましくは８０質量部以上、さらに好ましくは９５質量部以上、最も好ましくは１００質量部以上である。一方、カーボンブラックの配合量の上限値として好ましくは１５０質量部以下、より好ましくは１４０質量部以下、さらに好ましくは１３０質量部以下、さらに好ましくは１２０質量部以下、最も好ましくは１１８質量部以下である。この配合量が少なすぎると、加締め性に劣る場合があり、逆に、多すぎると、未加硫ゴムの粘度が上昇しすぎて、混練や圧延、押出作業性が低下するおそれやゴム物性の伸びが低下し脆くなり易なり、油圧ホースとして必要な強度が得られないおそれがある。

[0026] 老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等の１種又は２種以上を使用することができる。上記老化防止剤の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して０．５～３質量部とすることが好ましい。

[0027] 可塑剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、具体的には、アロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油、ヒマシ油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油、及びＤＯＡ（ジオクチルアジペート）等のエステル系可塑剤等が例示される。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。上記可塑剤の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して５～１５質量部とすることが好ましい。

[0028] 本発明のゴム組成物を得る際、上記各成分の配合方法に特に制限はなく、全ての成分原料を一度に配合して混練しても良いし、２段階あるいは３段階に分けて各成分を配合して混練を行ってもよい。なお、混練に際してはロール、インターナルミキサー、バンバリーローター等の混練機を用いることができる。

[0029] また、上記ゴム組成物を硬化させる際の加硫条件としては、特に限定されるものはないが、通常１４０～１８０℃で、１０～９０分間の加硫条件を採用することができる。

[0030] 本発明のゴム組成物を用いて、補強層を有するゴムホースを製造する場合には、通常の方法を採用することができる。例えば、図１に示されたように、作動油が充填されるゴム製の内面ゴム層２（内管ゴム）と、作動油の圧力に耐えるための補強層３と、これら補強層３及び内面ゴム層２が損傷を受けるのを防止する外面ゴム層４（外被ゴム）とを順次積層した油圧ホース１を製造する場合は、以下に示す方法で製造することができる。

[0031] 先ず、ホース内径と同程度の直径を有する芯体（マンドレル）の外側に本発明のゴム組成物を押出成形して該マンドレルを被覆し、内面ゴム層（内管

ゴム）２を形成する（内管押出工程）。次に、該内管押出工程で形成した内面ゴム層２の外側に、所定本数のブラスめっきワイヤを編み上げて補強層３を積層し（編上げ工程）、該補強層３の外側にホースの外被となるゴム組成物を押出成形し、外面ゴム層（外被ゴム）４を形成する（外被押出工程）。更に、該外被押出工程で形成した外面ゴム層４の外側を樹脂で被覆し（樹脂モールド被覆工程）、これを通常の条件で加硫する（加硫工程）。加硫後、上記被覆樹脂を剥離し（樹脂モールド剥離工程）、マンドレルを取り除く（マンドレル抜出工程）ことにより、内管ゴム２と外被ゴム４との間に補強層３を有する油圧ホース１となる。

[0032] なお、油圧ホース１の構造は、上記のように内側から内管ゴム２、補強層３及び外被ゴム４を順次積層した３層構造としてもよいし、更に強度等が必要な場合は、特に図示しないが、上記補強層を２層とし、この２層の補強層間に中間層（中間ゴム）を配した５層構造とすることもでき、これらの構造はホースの要求特性等に応じて適宜設定すればよい。

実施例

[0033] 以下、実施例，比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

［実施例１～６、比較例１～４］

下記表１の実施例１～６及び比較例１～４の各例に示す配合組成のゴム組成物を調製した。各ゴム組成物を１５０℃、６０分間、１５ＭＰａの条件でプレス加硫し、加硫ゴムを得た。その加硫ゴムについて、以下に示すように、引張破壊強度（室温及び高温）、耐油耐久性、及び製品耐久性（金具加締め試験）を評価した。その結果を表１に併記する。なお、下記の各表中の配合量は全て質量部である。

[0034] 〔引張破壊時の最大強度・破断時伸び〕

各例の加硫ゴムから厚み２ｍｍのゴムシートを作成して、ＪＩＳ３号ダンベルに打ち抜いたものを試験片とした。テンシロン万能試験機にて、ＪＩＳＫ－６３０１に準拠して、引張破壊時の最大強度と破断時伸びを求めた。こ

の試験では、室温（２５℃）及び高温（１２０℃）環境下で３０分放置後、同温度にて引張試験を実施した。比較例１の引張破壊時の最大強度及び破断時伸びをそれぞれ「１００」として度数表示した。この値が大きいほど、引張破壊強度及び引張破断伸びが優れることを示す。

[0035]〔耐油耐久性〕

各例の加硫ゴムから厚み２ｍｍのゴムシートを作成してＪＩＳ３号ダンベルに打ち抜いたものを試験片として、ＪＩＳ３号試験油（ＩＲＭ－９０３）に１００℃、７２時間浸漬した。テンシロン万能試験機にて、ＪＩＳＫ－６３０１に準拠して、引張破壊時の最大強度と破断時伸びを求めた。比較例１の引張破壊時の最大強度及び破断時伸びをそれぞれ「１００」として度数表示した。この値が大きいほど、耐油耐久性に優れることを示す。

[0036]〔製品耐久性〕

各例の加硫ゴムを内面ゴム層（最内層）に用いたホースの両端を金具で加締めし、１２０℃で３０分放置した後、金具を外して加締め部分の亀裂発生を確認した。下記の基準で表中に評価した。亀裂が無いものは製品耐久性能に優れていることを示す。

◎：圧痕及び亀裂が無い。

○：圧痕はあるが、亀裂が無い。

×：亀裂が有り。

[0037]

[表1]

		比較例			実施例					比較例	実施例
		1	2	3	1	2	3	4	5	4	6
ゴム配合（質量部）	NBR *1	40	30			30					
	NBR *2	60	50	50			40				
	NBR *3		20	20	20	20	20	20	20	100	20
	NBR *4			30	30	50		30	30		40
	NBR *5				50		40	50	50		40
	カーボンブラック *6	100	100	100	100	100	100	85	115	100	100
	ワックス *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤 *8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	可塑剤 *9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	加硫促進剤 *10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重量平均分子量(Mw)が28万以上NBRの比率(%)		0	20	50	100	70	60	100	100	100	100
AN含量(ゴム成分全体)〔質量%〕		29.6	27.4	26.8	27.8	30.9	25.5	27.8	27.8	19.5	28.3
NBR成分の重量平均分子量(Mw)の平均値		260000	271400	291800	313800	285400	301000	313800	313800	313000	312200
物性評価	最大強度 (25℃)	100	97	96	108	106	102	105	111	93	106
	破断時伸び (25℃)	100	102	100	107	104	103	110	97	108	104
	最大強度 (120℃)	100	103	99	110	113	106	107	114	102	106
	破断時伸び (120℃)	100	101	104	125	119	110	130	108	113	117
	耐油最大強度	100	98	101	106	102	105	104	108	90	104
	耐油破断時伸び	100	99	103	108	104	103	110	102	84	102
	高温加締め亀裂試験 ○:亀裂なし ×:亀裂発生	×	×	×	◎	○	○	○	◎	○	○

[0038] 表１中の各成分の詳細は下記の通りである。

１．「ＮＢＲ　＊１」：ＪＳＲ製「Ｎ２３０Ｓ」アクリロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含量：３５質量%、Ｍｗ：２３６，０００）

２．「ＮＢＲ　＊２」：ＪＳＲ製「Ｎ２４０Ｓ」アクリロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含量：２６質量%、Ｍｗ：２７６，０００）

３．「ＮＢＲ　＊３」：ＪＳＲ製「Ｎ２５０Ｓ」アクリロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含量：１９．５質量%、Ｍｗ：３１３，０００）

４．「ＮＢＲ　＊４」：アランセオ社製「クライナック　３３７０」アクリロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含量：３３質量%、Ｍｗ：３０４，０００）

５．「ＮＢＲ　＊５」：アランセオ社製「クライナック　２８６５」アクリ

ロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含量：２８質量％、Ｍｗ：３２０，０００）

６．カーボンブラック：ＳＲＦ級カーボンブラック「旭＃５０」

７．ワックス：ステアリン酸

８．老化防止剤：精工化学製「ノンフレックスＲＤ」

９．可塑剤：新日本理化製のジオクチルアジペート

１０．加硫促進剤：大内新興化学製「ノクセラー　ＤＭ－Ｔ」

[0039] 表１の結果から以下のことが分かる。

比較例１のゴム組成物は、ゴム成分中に重量平均分子量が２８万以上のＮＢＲが無く、その結果、加硫ゴムの高温加締め亀裂試験においては加締め部分に亀裂が発生した。

比較例２のゴム組成物は、ゴム成分中に占める重量平均分子量が２８万以上のＮＢＲの割合が２０質量％であり、その結果、加硫ゴムの室温（２５℃）における引張破壊時の最大強度の値が小さくなり、また、高温加締め亀裂試験においては加締め部分に亀裂が発生した。

比較例３のゴム組成物は、ゴム成分中に占める重量平均分子量が２８万以上のＮＢＲの割合が５０質量％であり、その結果、加硫ゴムの室温（２５℃）における引張破壊時の最大強度の値が小さくなり、また、高温加締め亀裂試験においては加締め部分に亀裂が発生した。

比較例４のゴム組成物は、ゴム成分中に占めるアクリロニトリル含量が１９．５質量％であり、その結果、加硫ゴムの室温（２５℃）における引張破壊時の最大強度の値が小さくなり、また、耐油耐久性に劣ることが分かる。

符号の説明

[0040] １　油圧ホース

２　内面ゴム層（内管ゴム）

３　補強層

４　外面ゴム層（外被ゴム）

請求の範囲

[請求項1] ゴム成分の一つとしてアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）成分を含むホース用ゴム組成物であって、該ＮＢＲ成分には、重量平均分子量（Ｍｗ）が２８０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（特定高分子量ＮＢＲ）が含まれ、該アクリロニトリルブタジエンゴム（特定高分子量ＮＢＲ）が上記ゴム成分に占める割合が６０質量％以上であると共に、上記ゴム成分中に含まれるアクリロニトリル含量が２５～３２質量％であることを特徴とするホース用ゴム組成物。

[請求項2] 上記ＮＢＲ成分が、２種類以上のアクリロニトリルブタジエンゴムからなり、これらのＮＢＲ成分の重量平均分子量（Ｍｗ）の平均値が２８０，０００以上である請求項１記載のホース用ゴム組成物。

[請求項3] 上記ゴム成分の全てが、重量平均分子量（Ｍｗ）が２６０，０００以上のアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）である請求項１又は２記載のホース用ゴム組成物。

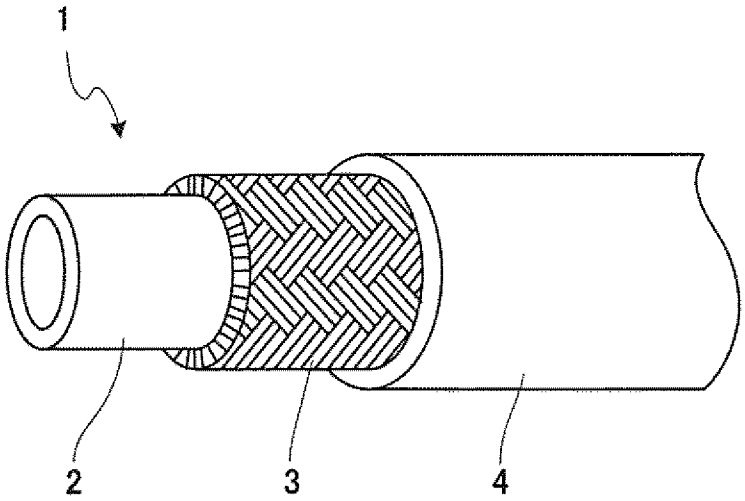
[請求項4] 上記ＮＢＲ成分以外のゴム成分として、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）及び天然ゴム（ＮＲ）からなる群から選ばれる少なくとも１種類を使用する請求項１又は２記載のホース用ゴム組成物。

[請求項5] ホース内管用の材料として用いられる請求項１～４のいずれか１項記載のホース用ゴム組成物。

[請求項6] 少なくとも内管ゴムと、該内管ゴムの外側に形成されたブラスめっきワイヤからなる補強層とを具備するホースにおいて、上記内管ゴムを請求項１～５のいずれか１項に記載のゴム組成物で形成してなることを特徴とするホース。

[請求項7] 油圧駆動装置の作動油が充填される油圧ホースである請求項６記載のホース。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/039240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08L9/02(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/06(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)
Int. Cl. C08L9/02, C08L7/00, C08L9/06, F16L11/08

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 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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.
X	JP 2004-262997 A (TOKAI RUBBER IND LTD.) 24 September 2004, claims, paragraphs [0001], [0008]-[0010], [0037]-[0038], [0041]-[0072], table 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-017757 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 26 January 2012, claims, paragraphs [0001], [0022]-[0026], [0034]-[0038], table 1, fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report

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/JP2017/039240

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 2004-250696 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 09 September 2004, claims, paragraphs [0001], [0063]-[0067], [0070]-[0074] (Family: none)	1-7
A	JP 2015-203092 A (BRIDGESTONE CORP.) 16 November 2015, entire text & US 2017/0029603 A1, whole document & EP 3133119 A1 & CN 106170511 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３９２４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L9/02(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/06(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.　C08L9/02, C08L7/00, C08L9/06, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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
X	JP 2004-262997 A（東海ゴム工業株式会社）2004.09.24, 特許請求の範囲、[0001]、[0008]-[0010]、[0037]-[0038]、[0041]-[0072]、表２（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2012-017757 A（横浜ゴム株式会社）2012.01.26, 特許請求の範囲、[0001]、[0022]-[0026]、[0034]-[0038]、表１、図１（ファミリーなし）	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
１１．１２．２０１７	２６．１２．２０１７

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　８３８０
前田　孝泰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2004-250696 A (横浜ゴム株式会社) 2004.09.09, 特許請求の範囲、[0001]、[0063]-[0067]、[0070]-[0074] （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2015-203092 A (株式会社ブリヂストン) 2015.11.16, 全文 & US 2017/0029603 A1 Whole Document & EP 3133119 A1 & CN 106170511 A	1-7