

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7705019号

(P7705019)

(45)発行日 令和7年7月9日(2025.7.9)

(24)登録日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 33/08 (2006.01)

C 0 8 L 33/08

C 0 8 K 5/20 (2006.01)

C 0 8 K 5/20

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 5/3445(2006.01)

C 0 8 K 5/3445

C 0 8 K 5/10 (2006.01)

C 0 8 K 5/10

請求項の数 12 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-484(P2021-484)  
(22)出願日 令和3年1月5日(2021.1.5)  
(65)公開番号 特開2022-105882(P2022-105882  
A)  
(43)公開日 令和4年7月15日(2022.7.15)  
審査請求日 令和5年12月14日(2023.12.14)  
前置審査

(73)特許権者 000006714  
横浜ゴム株式会社  
神奈川県平塚市追分 2 番 1 号  
(74)代理人 100152984  
弁理士 伊東 秀明  
(74)代理人 100148080  
弁理士 三橋 史生  
(74)代理人 100181179  
弁理士 町田 洋一郎  
(74)代理人 100197295  
弁理士 武藤 三千代  
(72)発明者 杉原 孝樹  
神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム  
株式会社 平塚製造所内  
審査官 高 村 憲司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホース用ゴム組成物、自動車用トランスミッションオイル配管及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレン、(メタ)アクリル酸エステル、及び、カルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、前記カルボキシル基を有する三元共重合体と、ヘキサメチレンジアミンカルバメートと、ジアザビシクロウンデセンと、F E F 級カーボンプラックと、可塑剤とを含有し、

前記 F E F 級カーボンプラックの含有量が、前記三元共重合体 1 0 0 質量部に対して、7 7 ~ 8 7 質量部であり、

ゴム成分が前記三元共重合体のみである、ホース用ゴム組成物。

## 【請求項 2】

架橋が一次架橋のみで行われ、

前記一次架橋後の硬化物の切断時伸びが 2 2 0 % 以上であり、且つ、前記一次架橋後の硬化物のタイプ A デュロメータ硬さが 7 5 以上 8 5 以下である、請求項 1 に記載のホース用ゴム組成物。

## 【請求項 3】

前記可塑剤が、エステル系可塑剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載のホース用ゴム組成物。

## 【請求項 4】

前記可塑剤の含有量が、前記三元共重合体 1 0 0 質量部に対して、5 質量部以上 1 5 質量部以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

## 【請求項 5】

前記ヘキサメチレンジアミンカルバメートの含有量が、前記三元共重合体 100 質量部に対して、1 質量部以上 1.6 質量部以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 6】

自動車用トランスミッションオイル配管を形成するために用いられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物を用いて形成される、自動車用トランスミッションオイル配管。

【請求項 8】

内管及び外管を有し、前記内管及び前記外管がそれぞれ独立に前記ホース用ゴム組成物を用いて形成される、請求項 7 に記載の自動車用トランスミッションオイル配管。

【請求項 9】

エチレン、(メタ)アクリル酸エステル、及び、カルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、前記カルボキシル基を有する三元共重合体と、ヘキサメチレンジアミンカルバメートと、ジアザビスクロウンデセンと、F E F 級カーボンブラックと、可塑剤とを含有し、

前記 F E F 級カーボンブラックの含有量が、前記三元共重合体 100 質量部に対して、77 ~ 87 質量部である、ホース用ゴム組成物を用いて、一次架橋のみを行って、自動車用トランスミッションオイル配管を製造する、自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

【請求項 10】

前記一次架橋後の前記ホース用ゴム組成物の硬化物の切断時伸びが 220 % 以上であり、且つ、前記一次架橋後の前記ホース用ゴム組成物の硬化物のタイプ A デュロメータ硬さが 75 以上 85 以下である、請求項 9 に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

【請求項 11】

内管用ゴム組成物及び外管用ゴム組成物としてそれぞれ独立に前記ホース用ゴム組成物を用い、前記内管用ゴム組成物の上に前記外管用ゴム組成物を配置して、前記一次架橋のみを行う、請求項 9 又は 10 に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

【請求項 12】

前記内管用ゴム組成物と前記外管用ゴム組成物の間に、更に補強層を配置する、請求項 11 に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホース用ゴム組成物、自動車用トランスミッションオイル配管及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車のトランスミッションオイルを循環させる配管として、Transmission Oil Cooler ホース (TOC ホース) が使用されている。

TOC ホースには、耐熱性、耐油性、耐寒性、金属配管との接合時の加締めシール性 (具体的には、ゴムの性能として、高硬度であり、かつ、柔軟性を得るために高伸びであること) 等が要求される。

上記の耐熱性、耐油性、耐寒性を満足するために、AEM ポリマー (エチレンとアクリル酸エステルとカルボキシル基を有する架橋点モノマーの 3 元共重合体) 及び例えばヘキサメチレンジアミンのような架橋剤等を含有するゴム組成物が TOC ホースに使用されている。

また、従来、AEM ポリマーが有する特性等を発現させるため、上記 AEM ポリマー等

10

20

30

40

50

を含むゴム組成物を一般的に二次架橋まで行う、つまり、架橋工程を２段階行って、上記ゴム組成物を硬化させていた。

【 0 0 0 3 】

A E Mポリマーの二段架橋について、例えば、下記式（ I ）で表わされる A E Mポリマー及び架橋剤としてのヘキサメチレンジアミンを含有するゴム組成物を使用し、上記ゴム組成物を二段架橋する（架橋工程を２段階行う）場合を取り上げ、下記の反応式（略図）を用いて、説明する。

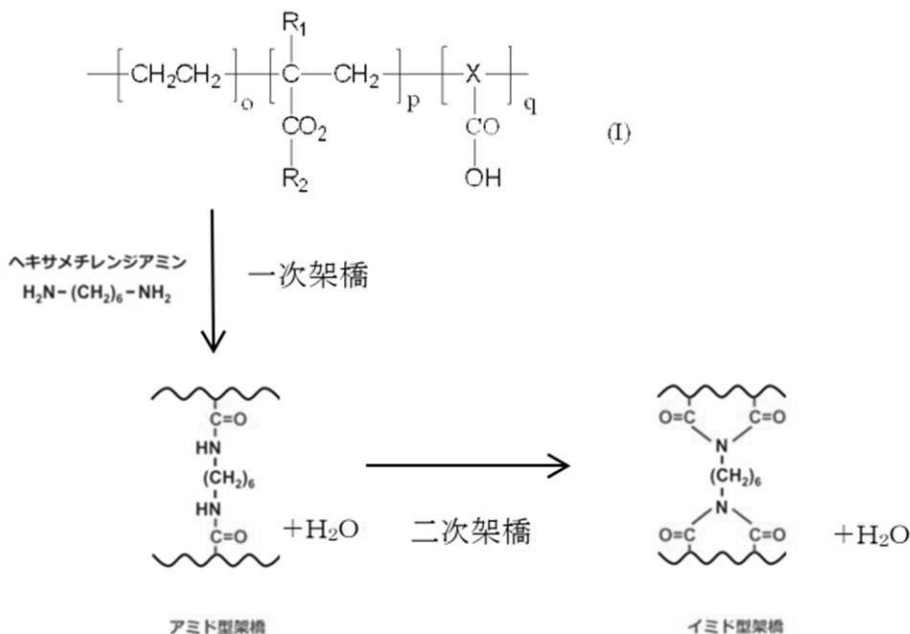
A E Mポリマーを表す式（ I ）において、 $[\text{CH}_2\text{CH}_2]$  はエチレンによる繰り返し単位を、 $[\text{CR}_1(\text{CO}_2\text{R}_2)\text{CH}_2]$  は（メタ）アクリル酸エステルによる繰り返し単位を、 $[\text{X}(\text{COOH})]$  はカルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーによる繰り返し単位を表し、 $\text{R}_1$  は水素又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$  はエステル残基を表し、 $o$ 、 $p$ 、 $q$  はそれぞれ独立に 1 以上を表す。 $[\text{X}(\text{COOH})]$  はカルボキシル基とエチレン及び（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な基とを有するモノマーから形成される繰り返し単位であれば特に制限されない。

下記の反応式では、まず、上記ゴム組成物の一次架橋（二段架橋における 1 回目の架橋工程）で、ヘキサメチレンジアミンが有する 2 個のアミノ基がそれぞれ、式（ I ）で表わされる A E Mポリマーが有するカルボキシル基と分子間又は分子内で反応して 2 個のアミド結合及び水が生成し、A E Mポリマーはアミド型架橋によりヘキサメチレンジアミンの残基を介して架橋することができる。なお、アミド型架橋により架橋された A E Mポリマーは、アミド型架橋以外の部分は略して示されている。

次いで、二次架橋（二段架橋における 2 回目の架橋工程）で、上記 2 個のアミド結合がそれぞれ A E Mポリマーにおける別のカルボキシル基と更に反応して 2 個のイミド結合及び水が生成し、A E Mポリマーはイミド型架橋により架橋することができる。

【 0 0 0 4 】

【 化 1 】



【 0 0 0 5 】

上記 A E Mポリマー等を含むゴム組成物を二段架橋で架橋させる場合、実際には、一次架橋は 180 前後の条件下で 5 ～ 15 分間程度行われ、硬化物を一次架橋の工程から取り出した後、二次架橋が 170 ～ 180 程度の条件下で 2 ～ 4 時間程度行われる。

【 0 0 0 6 】

このように、A E Mポリマー等を含むゴム組成物を使用する場合、A E Mポリマーが有する特性等を有するホース等を製造するために上記組成物を二段架橋で架橋させることが

推奨されている（例えば、特許文献 1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開昭 61 - 36586 号公報

【文献】国際公開第 2019 / 087788 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記二段架橋には、通常、180 程の温槽設備や二次架橋工程などが必要であり、費用や工数が問題となる。

10

このようななか、本発明者は特許文献 1、2 を参考にして、AEM ポリマー等を含むゴム組成物を調製し、これを一次架橋のみで架橋し（つまり一段架橋で架橋する）、得られた硬化物を評価したところ、このような硬化物は、硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が適切な範囲内とならない場合及び / 又は切断時伸びが低い場合があることが明らかとなった（比較例 1 ~ 3、5）。

上記のようにゴム組成物の硬化物の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が適切な範囲内とならないこと及び / 又は切断時伸びが低いことは、上記ゴム組成物を用いて形成されたホースと金属配管との接合時の加締めシール性の低下につながると考えられる。

【0009】

20

そこで、本発明は、一次架橋のみで、優れた硬度及び切断時伸びを有する硬化物となり得る、ホース用ゴム組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、自動車用トランスミッションオイル配管、及び、その製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ホース用ゴム組成物が、エチレン、（メタ）アクリル酸エステル、及び、カルボキシシル基を有するカルボキシシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、上記カルボキシシル基含有モノマーに由来するカルボキシシル基を有する三元共重合体と、ヘキサメチレンジアミンカルバメートと、ジアザビスクロウンデセンと、カーボンブラックと、可塑剤とを含有し、上記カーボンブラックの含有量が、上記三元共重合体 100 質量部に対して、77 ~ 87 質量部であることによって、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

30

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

【0011】

[1] エチレン、（メタ）アクリル酸エステル、及び、カルボキシシル基を有するカルボキシシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、上記カルボキシシル基を有する三元共重合体と、ヘキサメチレンジアミンカルバメートと、ジアザビスクロウンデセンと、カーボンブラックと、可塑剤とを含有し、

40

上記カーボンブラックの含有量が、上記三元共重合体 100 質量部に対して、77 ~ 87 質量部である、ホース用ゴム組成物。

[2] 架橋が一次架橋のみで行われ、

上記一次架橋後の硬化物の切断時伸びが 220 % 以上であり、且つ、上記一次架橋後の硬化物のタイプ A デュロメータ硬さが 75 以上 85 以下である、[1] に記載のホース用ゴム組成物。

[3] 上記カーボンブラックが、窒素吸着比表面積が  $38 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $45 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、かつ、DBP 吸油量が  $100 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上  $130 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以下であるカーボンブラック C1 を含む、[1] 又は [2] に記載のホース用ゴム組成物。

[4] 上記可塑剤が、エステル系可塑剤を含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載のホ

50

ース用ゴム組成物。

[ 5 ] 上記可塑剤の含有量が、上記三元共重合体 1 0 0 質量部に対して、5 質量部以上 1 5 質量部以下である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載のホース用ゴム組成物。

[ 6 ] 上記ヘキサメチレンジアミンカルバメートの含有量が、上記三元共重合体 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上 1 . 6 質量部以下である、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載のホース用ゴム組成物。

[ 7 ] 自動車用トランスミッションオイル配管を形成するために用いられる、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載のホース用ゴム組成物。

[ 8 ] [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載のホース用ゴム組成物を用いて形成される、自動車用トランスミッションオイル配管。

[ 9 ] 内管及び外管を有し、上記内管及び上記外管がそれぞれ独立に上記ホース用ゴム組成物を用いて形成される、[ 8 ] に記載の自動車用トランスミッションオイル配管。

[ 1 0 ] [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載のホース用ゴム組成物を用いて、一次架橋のみを行って、自動車用トランスミッションオイル配管を製造する、自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

[ 1 1 ] 上記一次架橋後の上記ホース用ゴム組成物の硬化物の切断時伸びが 2 2 0 % 以上であり、且つ、上記一次架橋後の上記ホース用ゴム組成物の硬化物のタイプ A デュロメータ硬さが 7 5 以上 8 5 以下である、[ 1 0 ] に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

[ 1 2 ] 内管用ゴム組成物及び外管用ゴム組成物としてそれぞれ独立に上記ホース用ゴム組成物を用い、上記内管用ゴム組成物の上に上記外管用ゴム組成物を配置して、上記一次架橋のみを行う、[ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

[ 1 3 ] 上記内管用ゴム組成物と上記外管用ゴム組成物の間に、更に補強層を配置する、[ 1 2 ] に記載の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【 0 0 1 2 】

本発明のホース用ゴム組成物は、一次架橋のみで、優れた硬度及び切断時伸びを有する硬化物となり得る。

本発明の自動車用トランスミッションオイル配管は、一次架橋のみで、優れた硬度及び切断時伸びを有することができる。

本発明の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法によれば、本発明のホース用ゴム組成物を一次架橋のみで、優れた硬度及び切断時伸びを有する自動車用トランスミッションオイル配管を製造することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【 0 0 1 3 】

本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において「 ~ 」を用いて表される数値範囲は、「 ~ 」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、特に断りのない限り、各成分はその成分に該当する物質をそれぞれ単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。成分が 2 種以上の物質を含む場合、成分の含有量は、2 種以上の物質の合計の含有量を意味する。

本明細書において、特に断りのない限り、各成分はその製造方法について制限されない。例えば、従来公知の方法が挙げられる。

本明細書において、( メタ ) アクリルはアクリルまたはメタクリルを表す。

本明細書において、一次架橋のみで得られる硬化物の硬度 ( タイプ A デュロメータ硬さ ) 及び切断時伸びのうちの少なくとも 1 つがより優れることを、本発明の効果がより優れるということがある。

##### 【 0 0 1 4 】

[ ホース用ゴム組成物 ]

10

20

30

40

50

本発明のホース用ゴム組成物（本発明の組成物）は、

エチレン、（メタ）アクリル酸エステル、及び、カルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、上記カルボキシル基を有する三元共重合体と、ヘキサメチレンジアミンカルバメートと、ジアザビスクロウンデセンと、カーボンブラックと、可塑剤とを含有し、

上記カーボンブラックの含有量が、上記三元共重合体 100 質量部に対して、77～87 質量部である、ホース用ゴム組成物である。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

#### 【0015】

##### <三元共重合体>

本発明の組成物に含有される三元共重合体は、エチレン、（メタ）アクリル酸エステル、及び、カルボキシル基（-COOH）を有するカルボキシル基含有モノマーによる各構成単位を有し、上記カルボキシル基を有する三元共重合体である。

本発明の組成物は上記三元共重合体を含有することによって、得られる硬化物の耐熱性、耐油性、耐寒性が優れる。

上記三元共重合体が有するカルボキシル基は、後述するヘキサメチレンジアミンカルバメートと反応する架橋点として機能することができる。

上記三元共重合体が有するカルボキシル基は、カルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーに由来する。

上記三元共重合体の形態は特に制限されない。例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体が挙げられる。

#### 【0016】

##### <エチレン>

三元共重合体は、エチレンによる構成単位を有する。

三元共重合体の構成単位を形成する単量体としてのエチレンは、特に制限されない。

三元共重合体中のエチレンによる構成単位の含有量は、三元共重合体全体（三元共重合体を構成する構成単位の全量）から、後述する、（メタ）アクリル酸エステルによる構成単位の含有量及びカルボキシル基含有モノマーによる構成単位の含有量の合計を除いた量とすることができる。

#### 【0017】

##### <（メタ）アクリル酸エステル>

三元共重合体は、（メタ）アクリル酸エステルによる構成単位を有する。

三元共重合体の構成単位を形成する単量体としての（メタ）アクリル酸エステルは、特に制限されない。例えば、（メタ）アクリル酸とアルカノール（直鎖状、分岐上、環状のいずれか又はこれらの組み合わせである脂肪族炭化水素基にヒドロキシ基が結合する化合物）とのエステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルは、炭素数 1～8 のアルカノール（例えば、ヒドロキシ基を 1 個有するモノアルカノール）と（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルとしては、具体的には例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n - プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸 n - ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 n - ヘキシル、（メタ）アクリル酸 2 - エチルヘキシル、及び（メタ）アクリル酸シクロヘキシルが挙げられる。

なかでも、本発明の効果により優れるという観点から、（メタ）アクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0018】

##### ・（メタ）アクリル酸エステルによる構成単位の含有量

三元共重合体中の（メタ）アクリル酸エステルによる構成単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れ、得られる硬化物の耐候性、耐熱性、耐油性を向上させることができるという観点から、三元共重合体中の 30～99 質量% が好ましい。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

### <カルボキシル基含有モノマー>

三元共重合体は、カルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマーによる構成単位を有する。

三元共重合体の構成単位を形成する単量体としてのカルボキシル基含有モノマーは、カルボキシル基を有し、かつ、エチレン及び(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な反応性基(カルボキシル基を除く)を有する。

上記反応性基としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和結合が挙げられる。

#### 【0020】

カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、炭素数3～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体、炭素数4～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体、炭素数4～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステル単量体が挙げられる。

10

#### 【0021】

炭素数3～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体の具体例としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチルアクリル酸、クロトン酸、及びケイ皮酸等が挙げられる。

炭素数4～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体の具体例としては例えば、フマル酸、マレイン酸等のブテンジオン酸；イタコン酸；シトラコン酸；クロロマレイン酸等が挙げられる。

#### 【0022】

20

炭素数4～12の $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～8のアルカノールとのモノエステル単量体の具体例としては例えば、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノn-ブチル等のブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニル等の脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシル等のイタコン酸モノエステル等が挙げられる。

#### 【0023】

30

・カルボキシル基含有モノマーによる構成単位の含有量

三元共重合体中のカルボキシル基含有モノマーによる構成単位の含有量は、本発明の効果がより優れることができるという観点から、三元共重合体中の0.5～10質量%が好ましい。

#### 【0024】

本発明の組成物は、ゴム成分として、上記三元共重合体を含有する。本発明の組成物に含有されるゴム成分は、本発明の効果がより優れるという観点から、上記三元共重合体のみであることが好ましい。

本発明の組成物が、ゴム成分として上記三元共重合体以外のゴム成分を更に含有する場合、上記三元共重合体の含有量は上記ゴム成分中の90質量%以上とすることが好ましい。上記三元共重合体以外のゴム成分としては、例えば、エチレン及び(メタ)アクリル酸エステルによる各構成単位を有する二元共重合体が挙げられる。

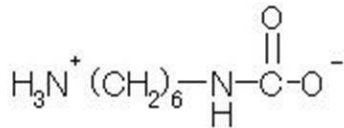
40

#### 【0025】

### <ヘキサメチレンジアミンカルバメート>

本発明の組成物に含有されるヘキサメチレンジアミンカルバメート(HMDAC)は、下記構造式で表される化合物である。

## 【化 2】



## 【0026】

ヘキサメチレンジアミンカルバメートは、三元共重合体が有するカルボキシル基と反応  
 できる。

ヘキサメチレンジアミンカルバメートは、例えば、脱炭酸（脱 $\text{CO}_2$ ）してヘキサメチレ  
 ンジアミンを生成することができる。上記ヘキサメチレンジアミンが有する2個のアミノ  
 基がそれぞれ上記カルボキシ基と反応すれば三元共重合体を架橋することができる。

発明においては、一次架橋のみ（一段架橋のみ）によって、上記ヘキサメチレンジアミ  
 ンが、三元共重合体が有するカルボキシル基と反応して、アミド型架橋を形成することが  
 できる。

## 【0027】

（ヘキサメチレンジアミンカルバメートの含有量）

ヘキサメチレンジアミンカルバメートの含有量は、本発明の効果により優れるという観  
 点から、上記三元共重合体100質量部に対して、1質量部以上1.6質量部以下である  
 ことが好ましく、1.4～1.6質量部がより好ましい。

## 【0028】

<ジアザビシクロウンデセン>

本発明の組成物に含有されるジアザビシクロウンデセン（1,8-diazabicy  
 clo[5.4.0]undec-7-ene。DBU）は、三元共重合体とヘキサメチレ  
 ンジアミンカルバメートとの上記反応を促進することができる。

## 【0029】

（ジアザビシクロウンデセンの含有量）

ジアザビシクロウンデセンの含有量は、本発明の効果により優れるという観点から、上  
 記三元共重合体100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.  
 5～5質量部がより好ましい。

## 【0030】

<カーボンブラック>

本発明の組成物に含有されるカーボンブラックは特に制限されない。

カーボンブラックとしては、例えば、FEF（Fast Extruding Furn  
 ace）級、GPF（General Purpose Furnace）級、SRF（S  
 emi-Reinforcing Furnace）級等のカーボンブラックが挙げられ  
 る。

## 【0031】

・カーボンブラックC1

カーボンブラックは、本発明の効果により優れるという観点から、窒素吸着比表面積が  
 $38\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、DBP（ジブチルフタレート）吸油量が  
 $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上 $130\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であるカーボンブラックC1を含む  
 ことが好ましい。

カーボンブラックがカーボンブラックC1を含むことは、カーボンブラックの一部又は  
 全部がカーボンブラックC1であることを指す。

本発明の効果により優れるという観点から、カーボンブラックの全部がカーボンブラッ  
 クC1であることが好ましい。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2：2017に準じて  
 測定できる。

カーボンブラックのDBP吸油量は、JIS K6217-4：2017に準じて、測

10

20

30

40

50



定できる。

カーボンブラックC1としては、例えば、FEF (Fast Extruding Furnace) 級のカーボンブラックが挙げられる。

カーボンブラックC1は、本発明の効果により優れるという観点から、FEF級カーボンブラックであることが好ましい。

#### 【0032】

<カーボンブラックの含有量>

本発明において、カーボンブラックの含有量は、上記三元共重合体100質量部に対して、77～87質量部である。

カーボンブラックの含有量が上記範囲であることによって、得られる硬化物の破断時伸び及び硬度(タイプAデュロメータ硬さ)を優れたレベルでバランスさせることができる。

カーボンブラックの含有量は、本発明の効果により優れるという観点から、上記三元共重合体100質量部に対して、82～85質量部が好ましい。

#### 【0033】

<可塑剤>

本発明の組成物に含有される可塑剤は、上記三元共重合体を可塑化又は軟化させ得る物質であればよい。なお、可塑剤は、後述する加工助剤を含まない。

#### 【0034】

(エステル系可塑剤)

可塑剤は、本発明の効果により優れるという観点から、エステル系可塑剤を含むことが好ましい。

エステル系可塑剤は、カルボン酸に由来するエステル結合を有する化合物であればよい。

エステル系可塑剤としては、例えば、トリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、フタル酸系可塑剤のような芳香族炭化水素ポリカルボン酸のエステル化合物；アジピン酸エステル系可塑剤、セバシン酸エステル系可塑剤のような脂肪族炭化水素ポリカルボン酸のエステル化合物；ポリエステルポリマーが挙げられる。

#### 【0035】

エステル系可塑剤は、カルボン酸に由来するエステル結合の他に、更に、エーテル結合を有することができる。カルボン酸に由来するエステル結合の他に、更に、エーテル結合を有する可塑剤を「エーテルエステル系可塑剤」と称する場合がある。

#### 【0036】

可塑剤は、本発明の効果により優れるという観点から、エーテルエステル系可塑剤を含むことが好ましい。エーテルエステル系可塑剤は、エーテル結合及びエステル結合をそれぞれ1個以上有する。エーテルエステル系可塑剤は、エーテル結合及びエステル結合をそれぞれ複数有することができる。

エーテルエステル系可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコールジ(ブタン酸)エステル、ポリエチレングリコールジ(イソブタン酸)エステル、ポリエチレングリコールジ(2-エチルブチル酸)エステル、ポリエチレングリコールジ(2-エチルヘキシル酸)エステル、ポリエチレングリコールジ(デカン酸)エステル等のような、ポリオキシアルキレンポリオールとモノカルボン酸とのポリエステル；

アジピン酸ジ(ブトキシエタノール)、アジピン酸ジ(ブチルジグリコール)(上記化合物の別称としてアジピン酸ジ(2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール))、アジピン酸ジ(ブチルポリグリコール)(上記化合物の別称としてアジピン酸ジ(ポリエチレングリコールモノブチルエーテル))、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシロキシエタノール)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシルジグリコール)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシルポリグリコール)、アジピン酸ジオクトキシエタノール、アジピン酸ジ(オクチルジグリコール)、アジピン酸ジ(オクチルポリグリコール)等のような、ポリカルボン酸とエーテル結合を有するモノオールとのポリエステルが挙げられる。

#### 【0037】

(可塑剤の含有量)

可塑剤の含有量は、本発明の効果により優れるという観点から、上記三元共重合体 100 質量部に対して、5 質量部以上 15 質量部以下であることが好ましく、8 ~ 12 質量部がより好ましい。

【0038】

(添加剤)

本発明の組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、更に添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、上記三元共重合体以外のポリマー、加工助剤、老化防止剤、カーボンブラック以外の充填剤などが挙げられる。

【0039】

・加工助剤

加工助剤としては、例えば、ステアリン酸；

ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルコールエーテル類；

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類；

ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物；

アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類；

オクタデシルアミンのようなアルキルアミンが挙げられる。

【0040】

加工助剤としては、本発明の効果により優れるという観点から、ステアリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、及び、オクタデシルアミンを併用することが好ましい。

【0041】

・加工助剤の含有量

加工助剤の含有量（加工助剤を2種以上併用する場合はこれらの合計量）は、上記三元共重合体 100 質量部に対して、1 ~ 5 質量部であることが好ましい。

【0042】

・本発明の組成物の製造方法

本発明の組成物の製造方法は特に制限されない。通常、ヘキサメチレンジアミンカルバメート及びジアザビスクロウンデセン以外の成分を、例えば、バンバリーミキサ、インターミキサ、ニーダ等の混合機で混合した後、ロール等に移して、ヘキサメチレンジアミンカルバメート及びジアザビスクロウンデセンを加えて混合することによって、本発明の組成物を製造できる。

なお、上記製造方法において、混合は、上記三元共重合体とヘキサメチレンジアミンカルバメートとが架橋反応しない条件で行うことが好ましい。上記製造方法において、上記三元共重合体とヘキサメチレンジアミンカルバメートとが共存する際の混合条件は、例えば 120 以下で 5 分以下が好ましい。

【0043】

(本発明の組成物の架橋)

・一次架橋

本発明の組成物は、架橋を一次架橋のみ（架橋を1回のみ。一段架橋）とすることができる。

本発明の組成物によれば架橋が一次架橋のみであっても、得られた硬化物の破断時伸び及び硬度（タイプAデュロメータ硬さ）に優れる。

本発明の組成物の架橋（架橋工程）は、得られた硬化物の破断時伸び及び/又は硬度（タイプAデュロメータ硬さ）を維持できるという観点から、一次架橋のみ（一段架橋の工程のみ）で行うことが好ましい。

本発明の組成物を一次架橋において加熱することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 4 】

## ・加熱方法

本発明において、本発明の組成物の一次架橋の加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オープン加熱等が挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

## ・加熱温度

本発明において、本発明の組成物の一次架橋の架橋条件としては、加熱温度は、本発明の効果により優れるという観点から、140～160 が好ましい。

本発明において、本発明の組成物を一次架橋のみで架橋させる際、上記三元共重合体とヘキサメチレンジアミンカルバメートとを反応において、アミド型架橋からイミド結合の生成を抑制し、硬度及び切断時伸びを優れたレベルで維持できるという観点から、加熱温度は160を超えないことが好ましい。

加熱方法がスチーム加熱である場合、加熱温度は通常160以下なので、上記のように加熱温度は160を超えないとする観点から、加熱方法としてスチーム加熱を採用することは好ましい態様の1つとして挙げられる。

加熱方法がスチーム加熱以外の方法である場合、上記各方法においては加熱温度を設定することができるので、加熱方法としてスチーム加熱以外の方法を採用した場合、加熱温度を例えば160以下と設定すればよい。

## 【 0 0 4 6 】

## ・架橋時間

本発明において、本発明の組成物の一次架橋の架橋時間は、本発明の効果により優れ、生産性に優れるという観点から、例えば、45～120分間が好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

## ・加熱温度と架橋時間

本発明の組成物の一次架橋の加熱温度と架橋時間との組み合わせは、本発明の効果により優れ、生産性に優れるという観点から、140～160の条件下で45～120分間が好ましい。

従来、AEMポリマーを含有するゴム組成物を二段架橋で硬化させる場合、二次架橋でイミド型架橋を形成させるためには、170以上の条件下で架橋しないと架橋時間が膨大に長くする必要があった。

この点、本発明においては、架橋工程は一次架橋のみとすることができ、一次架橋によってアミド型架橋を形成することができる。

また、一次架橋を従来よりも低い温度で行う場合、一次架橋を従来よりも長い時間で行っても、一次架橋において形成されたアミド型架橋が、更に別のカルボキシ基と反応して、イミド結合又はイミド型架橋を生成することを抑制することができる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明において、一次架橋後の三元共重合体において、三元共重合体間（又は分子内）の架橋は、主に、アミド型架橋であると推測される。上記の事項は、本実施例において、一次架橋後の硬化物が優れた硬度及び切断時伸びをバランスさせていることから証明されていると考える。

なお、一次架橋後の三元共重合体において、三元共重合体は、上記アミド型架橋のほか、ヘキサメチレンジアミン中の1個のアミノ基だけが三元共重合体と結合して形成された側鎖を有してもよい。

また、一次架橋後の三元共重合体は上記アミド型架橋以外に更にアミド型架橋から生成したイミド結合又はイミド型架橋を有してもよい。

一次架橋後の三元共重合体間の架橋が主にアミド型架橋であること、又は、一次架橋後の三元共重合体が、アミド型架橋以外に、上述の、側鎖、イミド結合又はイミド型架橋をどの程度の割合で有するかを分析等によって証明することは技術的に不可能であり、このため、本発明の組成物、又は、後述する本発明の配管が「架橋」を規定する場合、審査ハンドブック2205の「不可能・非実情的事情」に該当すると本出願人は考える。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

## ・ 加 圧

一次架橋において、加圧してもよい。一次架橋時に圧力を加える場合、圧力は、2 ~ 4 MPa とできる。

## 【 0 0 5 0 】

## ・ 被覆材（モールド）

本発明の組成物を一次架橋する際、発泡を防ぐために、本発明の組成物の一部又は全体を被覆材（モールド）で覆うことが好ましく、全体を被覆材（モールド）で覆うことがより好ましい。上記の事項は、後述する本発明の配管を一次架橋する際についても同様である。

被覆材（モールド）としては、例えば、ポリメチルペンテン（商品名TPX、三井化学）が挙げられる。

架橋後、上記被覆材（モールド）を硬化物（ホース等）から剥離すればよい。

本発明の組成物の一次架橋が加圧下で行われる場合（例えば、プレス加熱）、加圧（プレス）によって発泡を防ぐことができるので、被覆材（モールド）を使用しても使用しなくてもよい。

## 【 0 0 5 1 】

なお、本発明においては、一次架橋は、本発明の組成物を製造する段階での上記三元共重合体とヘキサメチレンジアミンカルバメートとの架橋を含まない。

## 【 0 0 5 2 】

また、本発明の組成物について架橋を一次架橋のみ（架橋工程が1回のみ。一段架橋）とすることは、製造後の本発明の組成物を1回だけの架橋工程で架橋させることを指す。本発明の組成物について架橋を一次架橋のみとする場合、上記「一次架橋のみ」は、二段架橋を含まない。二段架橋は、一次架橋のあと二次架橋を行うことを指す。通常、一次架橋と二次架橋とは、加熱方法の態様（例えば、一次架橋がプレス加熱で二次架橋がオープン加熱）、温度条件、架橋時間が異なる。また、二段架橋では、通常、一次架橋の後、架橋物の温度が低下し、二次架橋で再度加熱される。

## 【 0 0 5 3 】

また、本発明において、一次架橋は、1回の架橋工程の間に、加熱温度を二段に代えることを含まない。例えば、1回の架橋工程の間に、加熱温度を100 以下に保った後、140 ~ 160 に変更することは、本発明における一次架橋から除かれる。

本発明において、一次架橋（1回の架橋工程）の間、加熱温度は例えば上記加熱温度の範囲内で一定であることが好ましい。一次架橋（1回の架橋工程）の間、架橋時間を90分間、加熱温度を157 とする場合、架橋時間90分間、加熱温度は略157 で一定に保たれることが好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

本発明において、後述する「（硬化物の物性）」の評価には、本発明の組成物を、157 、面圧3 . 0 MPa の条件下で90分間プレス架橋し、上記架橋（一次架橋）後に得られた硬化物（厚さ2 mm）が使用された。

## 【 0 0 5 5 】

## （硬化物の物性）

本発明の組成物を一次架橋させた後に得られた硬化物の切断時伸びは220 %以上であり、且つ、上記硬化物のタイプAデュロメータ硬さは75以上85以下であることが好ましい。

## ・ 切断時伸び

上記切断時伸びは、本発明の効果により優れるという観点から、230 ~ 320 %が好ましい。

本発明において、切断時伸びは、JIS K6251 : 2017に準じて、23 ± 2 、引張速度500 mm / 分の条件下で引張試験を行って、測定された。

## 【 0 0 5 6 】

・硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）

タイプ A デュロメータ硬さは、本発明の効果により優れるという観点から、76 以上 83 以下であることが好ましく、80 ~ 83 がより好ましい。

本発明においては、一次架橋させた後の硬化物の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）の適切な範囲を 76 以上 83 以下とすることができる。

本発明において、硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）は、J I S K 6253 - 3 : 2012 に準じて、タイプ A デュロメータを用いて 23 の条件下において硬度測定試験を行って、測定された。なお、上記硬度の評価に際しては、上記のとおり得られた硬化物（厚さ 2 mm）を 3 枚重ねて使用した。

【0057】

上記一次架橋で得られた硬化物は、その後二次架橋せずに、そのまま、ゴム製品（例えばホース等）として使用することができる。

【0058】

なお、上記一次架橋で得られた硬化物は、上記硬化物が有する優れた破断時伸び（具体的には 220 % 以上）及び適切な範囲の硬度（タイプ A デュロメータ硬さで 75 ~ 85）をバランスさせた状態で維持できるのであれば、その後二次架橋させてもよい。

上記一次架橋で得られた硬化物は、上記硬化物が有する優れた破断時伸び及び適切な範囲の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）をバランスさせた状態で維持しやすく、工程等が少ないため生産性に優れるという観点から、上記一次架橋で得られた硬化物を二次架橋しないことが好ましい。

なお、本明細書において、二次架橋を行う場合、二次架橋の条件は特に制限されない。上述のとおり、二次架橋後において、上記一次架橋後の硬化物が有する優れた破断時伸び及び適切な範囲の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）をバランスさせたまま状態で維持することができることが好ましい。

また、本明細書において、二次架橋後の破断時伸び及び硬度の評価に当たっては、二次架橋の条件は、一次架橋の後、硬化物を 180 条件下に 240 分置くことをいう。

【0059】

< ホース用ゴム組成物 >

本発明の組成物を用いて、ホースを形成することができる。上記ホースとしては、例えば、自動車用トランスミッションオイル配管等が好適な態様として挙げられる。自動車用トランスミッションオイル配管は、自動車に搭載されているトランスミッションにオイルを循環させるための配管である。

【0060】

[ 自動車用トランスミッションオイル配管 ]

本発明の自動車用トランスミッションオイル配管（本発明の配管）は、  
本発明のホース用ゴム組成物を用いて形成される、自動車用トランスミッションオイル配管である。

【0061】

本発明の配管に使用されるホース用ゴム組成物は、本発明のホース用ゴム組成物であれば特に制限されない。

【0062】

（内管及び外管）

本発明の配管としては、例えば、内管及び外管を有する態様が挙げられる。

本発明の配管が内管及び外管を有する場合、上記内管及び / 又は上記外管を、上記ホース用ゴム組成物を用いて形成することが好ましく、上記内管及び上記外管がそれぞれ独立に上記ホース用ゴム組成物を用いて形成されることがより好ましい。

上記内管及び上記外管がそれぞれ独立に上記ホース用ゴム組成物を用いて形成される場合、上記内管に使用されるホース用ゴム組成物（内管用ゴム組成物）と、上記外管に使用されるホース用ゴム組成物（外管用ゴム組成物）は、いずれも本発明のホース用ゴム組成物であればよく、両者は同じであっても、互いに異なってもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 3 】

本発明の配管において、本発明の組成物を用いて形成され、上記組成物を一次架橋させた部分は、その切断時伸びが220%以上であり、且つ、そのタイプAデュロメータ硬さが75以上85以下であることが好ましい。

上記内管が本発明の組成物を一次架橋させた後に得られた硬化物である場合、上記内管（本発明の組成物を一次架橋させた後に得られた硬化物）は、その切断時伸びが220%以上であり、且つ、そのタイプAデュロメータ硬さが75以上85以下であることが好ましい。

上記外管が本発明の組成物を一次架橋させた後に得られた硬化物である場合も、上記外管（本発明の組成物を一次架橋させた後に得られた硬化物）は、その切断時伸びが220%以上であり、かつ、そのタイプAデュロメータ硬さが75以上85以下であることが好ましい。

10

## 【 0 0 6 4 】

内管の厚さは、通常、0.5～3mmとできる。

外管の厚さは、通常、0.5～3mmとできる。

本発明の配管の内径は、通常、8～20mmとできる。

本発明の配管の長さは、通常、0.1～200mとできる。

## 【 0 0 6 5 】

（補強層）

本発明の配管は、本発明のホース用ゴム組成物により形成される層（又は管）の他に、更に、例えば補強層を有してもよい。

20

本発明の配管は、内管及び外管の間に、例えば、補強層を更に有してもよい。

補強層の材質としては、例えば、金属、繊維材料（例えばポリアミド、ポリエステル等）が挙げられる。補強層は表面処理されたものであってもよい。

補強層の形態としては、例えば、スパイラル構造及び／又はブレード構造に編組されたものが挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

本発明の配管は、例えば、後述する本発明の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法によって製造することができる。

## 【 0 0 6 7 】

30

〔自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法〕

本発明の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法（本発明の製造方法）は、本発明のホース用ゴム組成物を用いて、一次架橋のみを行って、自動車用トランスミッションオイル配管を製造する、自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法である。

## 【 0 0 6 8 】

本発明の製造方法に使用されるホース用ゴム組成物は、本発明のホース用ゴム組成物であれば特に制限されない。

## 【 0 0 6 9 】

上記一次架橋後の上記ホース用ゴム組成物の硬化物（例えば内管又は外管）の切断時伸びが220%以上であり、且つ、上記硬化物のタイプAデュロメータ硬さが75以上85以下であることが好ましい。

40

## 【 0 0 7 0 】

本発明の製造方法としては、例えば、内管用ゴム組成物及び／又は外管用ゴム組成物として上記ホース用ゴム組成物を用いて、内管用ゴム組成物の上に外管用ゴム組成物を積層させて（内管用ゴム組成物及び外管用ゴム組成物のうち少なくとも一方又は両方が本発明の組成物である）、得られた積層体について一次架橋のみを行って、内管及び外管を有する、自動車用トランスミッションオイル配管を製造する方法が挙げられる。

なお内管用ゴム組成物は、まず例えばマンドレル上に配置すればよい（以下同様）。

また、配管が更に補強層を有する場合（具体的には例えば、上記内管用ゴム組成物と上記外管用ゴム組成物の間に更に補強層を配置する場合）は、例えば、上記内管用ゴム組成

50

物の上に補強層を配置し、上記補強層の上に上記外管用ゴム組成物を配置して、一次架橋のみを行って、内管、補強層及び外管を有する、自動車用トランスミッションオイル配管を製造する方法が挙げられる。

マンドレル上への内管用ゴム組成物の配置は、例えば、押し出し成形が挙げられる。外管用ゴム組成物の配置も上記と同様である。

被覆材（モールド）を使用する場合は、上記外管用ゴム組成物の上に被覆材（モールド）を例えば、押し出し成形で配置することができる。被覆材（モールド）としては例えば上記と同様のものが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

（架橋）

本発明の製造方法においては、架橋を一次架橋のみ（架橋を 1 回のみ）とすることができる。

本発明の製造方法によれば架橋が一次架橋のみであっても、得られた硬化物の破断時伸び及び硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）に優れる。

【 0 0 7 2 】

本発明の自動車用トランスミッションオイル配管の製造方法の架橋に関する条件は、上述した「（本発明の組成物の架橋）」以降「（硬化物の物性）」前までの記載と同様とすることができる。

【 0 0 7 3 】

本発明の製造方法によれば、本発明の組成物を使用することによって、耐熱性、耐油性、耐寒性が優れ、二次架橋を行わずとも、破断時伸びが優れ、硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）を適切な範囲となる自動車用トランスミッションオイル配管を製造することができる。

上述のとおり、破断時伸びが優れ、硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）を適切な範囲となるため、本発明の製造方法で製造される自動車用トランスミッションオイル配管は、金属配管との接合時の加締めシール性が向上すると推測される。

【 0 0 7 4 】

本発明の配管又は本発明の製造方法によって製造された配管は、二次架橋せずに、そのまま、配管として使用することができる。なお、上記一次架橋で得られた配管は、上記配管が有する優れた破断時伸び（具体的には 220 % 以上）及び適切な範囲の硬度（タイプ A デュロメータ硬さで 75 ~ 85）をバランスさせたまま状態で維持できるのであれば、その後二次架橋させてもよい。

本発明の配管又は本発明の製造方法は、優れた破断時伸び及び適切な範囲の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）をバランスさせたまま状態で維持しやすく、工程等が少ないため生産性に優れるという観点から、二次架橋を行わないことが好ましい。

【実施例】

【 0 0 7 5 】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 7 6 】

< 組成物の製造 >

下記第 1 表の各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、ヘキサメチレンジアミンカルバメート（D i a k 1）、ジアザビスクロウンデセン（A C T 55）及び比較架橋促進剤以外の成分を、パンバリーミキサで 30 ~ 150 の条件下で混合した後、混合物をロールに移して、上記混合物にヘキサメチレンジアミンカルバメート、及び、ジアザビスクロウンデセン又は比較架橋促進剤を加えてこれらを 100 の条件下で 5 分間混合することによって、各組成物を製造した。

【 0 0 7 7 】

< 架橋 >

上記のとおり製造された各組成物を、157 の条件下で 90 分間、プレス成型機でプ

10

20

30

40

50

レス架橋して（面圧 3 . 0 M P a ）、硬化物として、架橋シート（厚さ 2 m m ）を得た。上記架橋は一次架橋であり、二次架橋は行わない。なお、一次架橋は上記のとおり加圧下で行われたので、各組成物は被覆材で覆われていない。

【 0 0 7 8 】

< < 評価 > >

・引張物性

上記のとおり得られた各架橋シートから、J I S 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、得られた各試験片を用いて引張物性の評価を行った。結果を第 1 表に示す。

【 0 0 7 9 】

・・引張試験

上記のとおり得られた各試験片を用いて、J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に準じて、 $23 \pm 2$ 、引張速度 5 0 0 m m / 分の条件下で引張試験を行い、引張強さ（T b）[単位：M P a]、破断時伸び（E b）[単位：%]、1 0 0 %モジュラス（M 1 0 0）[単位：M P a]を測定した。

【 0 0 8 0 】

・・破断時伸び（E b）の評価基準

本発明において、上記破断時伸びが 2 2 0 % 以上であった場合、硬化物の破断時伸びが優れると評価し、これを「○」と表示した（「E b 判定」欄）。上記破断時伸びが 2 2 0 % より大きいほど、硬化物の破断時伸びがより優れる。

一方、上記破断時伸びが 2 2 0 % 未満であった場合、硬化物の破断時伸びが悪いと評価し、これを「×」と表示した（「E b 判定」欄）。

【 0 0 8 1 】

・・引張強さの評価基準

上記引張強さは 1 2 M P a 以上であることが、製品強度の観点から、好ましい。

・・M 1 0 0 の評価基準

上記は 6 . 0 M P a 以上であることが、金属配管との接合時の加締めシール性の観点から、好ましい。

【 0 0 8 2 】

・硬度（タイプ A デュロメータ硬さ。H S）

上記のとおり得られた各架橋シートを 3 枚重ねて、J I S K 6 2 5 3 - 3 : 2 0 1 2 に準じて、タイプ A デュロメータを用いて 2 3 の条件下において硬度測定試験を行い、上記各試験片の硬度（H S）を測定した。

【 0 0 8 3 】

・・硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）（H S）の評価基準

本発明において、上記硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が 7 5 ~ 8 5 であった場合、硬化物の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が優れると評価し、これを「○」と表示した（「H S 判定」欄）。

一方、上記硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が 7 5 未満であった又は 8 5 を超えた場合、硬化物の硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が悪いと評価し、これを「×」と表示した（「H S 判定」欄）。

【 0 0 8 4 】

硬化物の破断時伸び及び硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）が優れることは、ゴム組成物を用いて形成されたホースと金属配管との接合時の加締めシール性の向上につながると考えられる。

本発明では、ホースと金属配管との接合時の加締めシール性を、主に、硬化物の破断時伸び及び硬度（タイプ A デュロメータ硬さ）の結果を基にして考察した。なお、金属配管との接合時の加締めシール性の評価に関し、M 1 0 0 の評価は補足的に扱うものとする。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50



【表 1】

第 1 表		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Vamac Ultra IP (三元AEM)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
FEF C.B		77.0	82.0	87.0	82.0	82.0	82.0	100.0	55.0	67.0	82.0	75.0
ノクラックCD (老防)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ステアリン酸(加工助剤)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
RL210(加工助剤)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Armeen18D (加工助剤)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TP 759(可塑剤)		10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0	
Diak #1(HMDAC) 架橋剤		1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	1.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ACT 55 架橋促進剤		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
比較架橋促進剤												4.0
TOTAL		195.4	200.4	205.4	195.4	200.2	200.0	205.4	173.4	185.4	190.4	185.4
一次架橋後の引っ張り物性・硬度  架橋条件： プレス157℃×90min	Tb (MPa)	14.7	14.3	14.8	15.0	13.5	12.7	14.0	15.2	14.3	14.7	14.0
	Eb (%)	281	260	250	240	304	348	195	423	311	180	290
	Eb判定	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○
	M100 (MPa)	7.5	8.2	8.7	8.7	7.4	6.6	9.5	3.9	5.9	10.0	7.2
	HS	78	80	82	83	78	76	87	65	74	84	72
HS判定		○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×

【 0 0 8 6 】

第 1 表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

(三元共重合体)

・ V a m a c U l t r a I P (三元 A E M) : V a m a c (登録商標) U l t r a I P」、Dupont 社製 (エチレン - アクリル酸エステル - カルボキシル基含有モノマーの三元共重合体、架橋点としてカルボキシル基を有する。)

【 0 0 8 7 】

(カーボンブラック)

F E F C . B : F E F カーボンブラック。N 5 5 0。商品名ニテロン 1 0 N、日

10

20

30

40

50

鉄カーボン社製。N<sub>2</sub>S A : 4 1 m<sup>2</sup> / g、D B P 吸油量 : 1 2 0 m l / 1 0 0 g。

なお、カーボンブラック C 1 は、その窒素吸着比表面積が 3 8 m<sup>2</sup> / g 以上 4 5 m<sup>2</sup> / g 以下であり、かつ、D B P 吸油量が 1 0 0 m l / 1 0 0 g 以上 1 3 0 m l / 1 0 0 g 以下であるので、カーボンブラック C 1 に該当する。

【 0 0 8 8 】

・ノクラック C D (老防) : ジフェニルアミン。商品名ノクラック C D、大内新興化学工業社製。老化防止剤

・ステアリン酸(加工助剤) : 「ステアリン酸 5 0 S」(日新理科社製)

・R L 2 1 0 (加工助剤) : ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸。商品名フォスファノール R L - 2 1 0、東邦化学工業社製

・A r m e e n 1 8 D (加工助剤) : オクタデシルアミン。商品名 A r m e e n 1 8 D、A k z o N o b e l 社製。

【 0 0 8 9 】

(可塑剤)

・T P 7 5 9 (可塑剤) : エーテルエステル系可塑剤。商品名 T P 7 5 9、H a l l S t a r 社製。

【 0 0 9 0 】

(ヘキサメチレンジアミンカルバメート)

・D i a k 1 (HMDAC) 架橋剤 : ヘキサメチレンジアミンカルバメート。商品名 D i a k 1、D u P o n t 社製。

【 0 0 9 1 】

(ジアザビスクロウンデセン)

・A C T 5 5 架橋促進剤 : ジアザビスクロウンデセン。商品名 A C T 5 5、S A F I C A L C A N 社製。

【 0 0 9 2 】

・比較架橋促進剤 : 1, 3 - ジフェニルグアニジン。商品名サンセラー D、三新化学工業社製。

【 0 0 9 3 】

第 1 表に示す結果から明らかなように、カーボンブラックの含有量が所定の含有量よりも多い比較例 1 は、一次架橋後の切断時伸び及び硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)が悪かった。

カーボンブラックの含有量が所定の含有量よりも少ない比較例 2、3 は、一次架橋後の硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)が悪かった。

可塑剤を含有しない比較例 4 は、一次架橋後の切断時伸びが悪かった。

カーボンブラックの含有量が所定の範囲よりも少なく、可塑剤を含有せず、ジアザビスクロウンデセン以外の架橋促進剤(グアニジン系化合物)を含有する比較例 5 は、一次架橋後の硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)が悪かった。

【 0 0 9 4 】

これに対して、本発明の組成物は、一次架橋のみで、優れた硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)及び切断時伸びを有する硬化物となることができた。

【 0 0 9 5 】

なお、実施例 1 ~ 6 で得られた一次架橋後の硬化物を、1 8 0 条件下に 2 4 0 分置く二次架橋を行い、実施例 1 ~ 6 の二次架橋後の硬化物について、上記と同様にして破断時伸び及び硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)を測定したところ、実施例 2 ~ 4 の二次架橋後の硬化物の破断時伸びは 2 2 0 % 未満であり、かつ、硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)が 8 5 を超え、優れた破断時伸び及び適切な範囲の硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)を維持できなかった。実施例 5 の二次架橋後の硬化物の破断時伸びは 2 2 0 % 未満であり、優れた破断時伸びを維持できなかった。

実施例 1、6 の二次架橋後の硬化物は、優れた破断時伸び及び適切な範囲の硬度(タイプ A デュロメータ硬さ)をバランスよく維持できた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類

F I

F 1 6 L

11/08 (2006.01)

F 1 6 L

11/08

A
- (56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 1 5 0 5 2 5 ( J P , A )

特開平 1 1 - 0 8 0 4 8 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 0 5 2 2 1 7 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 0 3 6 5 8 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 0 2 0 7 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 8 / 0 8 7 7 8 8 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4