(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
2017 年 1 月 19 日(19.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/010279 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 11/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069104

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 28 日(28.06.2016)

(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 2015-139780 2015 年 7 月 13 日(13.07.2015) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤　彩 (SATO Aya); 〒2548601 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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.

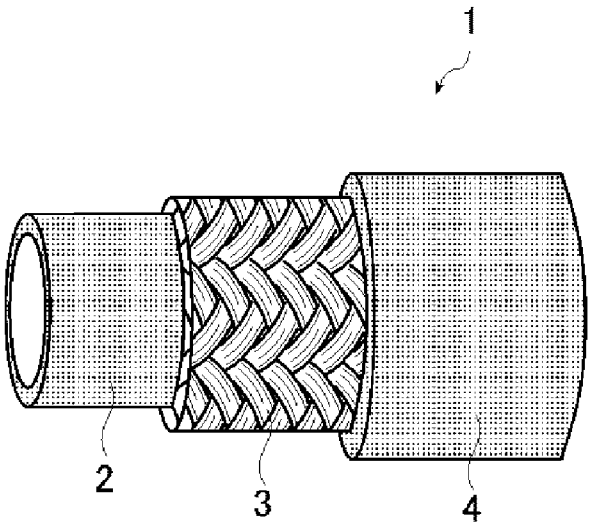
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/010279 A1

(54) **Title**: RUBBER COMPOSITION FOR FLAME-RETARDANT HOSE, AND FLAME-RETARDANT HOSE

(54) 発明の名称 : 難燃ホース用ゴム組成物及び難燃ホース



(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide a rubber composition for a flame-retardant hose and a flame-retardant hose that have excellent flame retardancy, breaking properties, and abrasion properties. Provided are: a rubber composition for a flame-retardant hose, said composition containing 20-45 parts by mass of aluminum hydroxide and in excess of 65 parts by mass of carbon black with respect to 100 parts by mass of a rubber component that includes at least chloroprene rubber; and a flame-retardant hose that has a rubber layer formed using the rubber composition for a flame-retardant hose.

(57) 要約: 本発明は、難燃性、破断物性、耐摩耗性に優れる、難燃ホース用ゴム組成物及び難燃ホースの提供を目的とし、クロロプレンゴムを少なくとも含むゴム成分１００質量部に対して、水酸化アルミニウムを２０～４５質量部、及びカーボンブラックを６５質量部を超える量で含有する、難燃ホース用ゴム組成物、並びに、難燃ホース用ゴム組成物を用いて形成されたゴム層を有する難燃ホースである。

明　細　書

発明の名称 ： 難燃ホース用ゴム組成物及び難燃ホース

技術分野

[0001]　本発明は難燃ホース用ゴム組成物及び難燃ホースに関する。

背景技術

[0002]　従来、難燃性を有するゴム組成物を用いて形成されたゴム層を有するホースが提案されている。

例えば特許文献１には、ゴム成分として、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム、及びスチレン－ブタジエンゴムを含み、前記ゴム成分１００質量部中に、クロロプレンゴムを６０質量部～８０質量部含み、前記ゴム成分１００質量部に対して、シリカを５質量部～２５質量部配合してなることを特徴とするホース用ゴム組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－１２９６８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明者は特許文献１をもとにクロロプレンゴム等を含有するゴム組成物を調製し評価したところ、このようなゴム組成物は難燃性が低い場合があることが明らかとなった。また、破断物性、耐摩耗性が低くなる場合があることが明らかとなった。

そこで、本発明は難燃性、破断物性、耐摩耗性に優れる、難燃ホース用ゴム組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は難燃ホース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

[0005]　本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ゴム組成物が、クロロプレンゴムを少なくとも含むゴム成分に対して、水酸化アルミニウム及

びカーボンブラックを特定範囲の量で含有することによって、所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

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。

[0006] １．　クロロプレンゴムを少なくとも含むゴム成分１００質量部に対して、

水酸化アルミニウムを２０～４５質量部、及び

カーボンブラックを６５質量部を超える量で含有する、難燃ホース用ゴム組成物。

２．　ゴム成分が、更に、上記クロロプレンゴム以外のジエン系ゴムを含む、上記１に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

３．　上記ジエン系ゴムが、スチレン－ブタジエンゴムである、上記２に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

４．　クロロプレンゴムの含有量が、ゴム成分１００質量部に対して、７０質量部以上である、上記１～３のいずれかに記載の難燃ホース用ゴム組成物。

５．　カーボンブラックの含有量が、ゴム成分１００質量部に対して、６６～９０質量部である、上記１～４のいずれかに記載の難燃ホース用ゴム組成物。

６．　更に、シリカを含有し、シリカの含有量がゴム成分１００質量部に対して５～２５質量部である、上記１～５のいずれかに記載の難燃ホース用ゴム組成物。

７．　上記１～６のいずれかに記載の難燃ホース用ゴム組成物を用いて形成されたゴム層を有する難燃ホース。

発明の効果

[0007] 本発明の難燃ホース用ゴム組成物は、難燃性、破断物性、耐摩耗性に優れる。

本発明の難燃ホースは、難燃性、破断物性、耐摩耗性に優れる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、本発明の難燃ホースの一例を、各層を切り欠いて示す斜視図である。

[図2]図２は、本発明の難燃ホースの別の一例を、各層を切り欠いて示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0009] 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。

また、本明細書において、成分が２種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、２種以上の物質の合計の含有量を指す。

本発明において、難燃性、破断物性及び耐摩耗性のうちの少なくとも１つがより優れる場合を、本発明の効果により優れるという。

[0010] ［難燃ホース用ゴム組成物］

本発明の難燃ホース用ゴム組成物（本発明のゴム組成物）は、

クロロプレンゴムを少なくとも含むゴム成分１００質量部に対して、

水酸化アルミニウムを２０～４５質量部、及び

カーボンブラックを６５質量部を超える量で含有する、難燃ホース用ゴム組成物である。

[0011] 本発明のゴム組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

水酸化アルミニウムは高温条件下で熱分解し水を生成する、いわゆる脱水反応をすると考えられる。このような脱水反応による吸熱や、脱水反応によって生じた水が水蒸気になることによって、難燃効果が発揮されると考えられる。

また、クロロプレンゴムを含むゴム成分に水酸化アルミニウム及びカーボンブラックを特定範囲の量で含有することによって、補強性が高くなり、破

断物性、耐摩耗性に優れると考えられる。

以下、本発明のゴム組成物に含有される各成分について詳述する。

[0012] ＜クロロプレンゴム＞

本発明のゴム組成物に含有されるクロロプレンゴム（ＣＲ）は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。クロロプレンゴムはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0013] ＜ゴム成分＞

本発明のゴム組成物に含有されるゴム成分はクロロプレンゴムを少なくとも含む。

ゴム成分はクロロプレンゴム以外のゴムを更に含むことができる。クロロプレンゴム以外のゴムとしては、クロロプレンゴム以外のジエン系ゴム、ジエン系ゴム以外のゴムが挙げられる。

クロロプレンゴム以外のゴムは、一般的にゴム組成物に含有されるものであれば特に制限されない。クロロプレンゴム以外のゴムとしては、例えば、アクリルゴム（ＡＣＭ）、アクリル酸エチル－エチレン共重合体（ＡＥＭ）、アクリル酸エチル－アクリロニトリル共重合体（ＡＮＭ）、エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体（ＥＰＤＭ）、エチレン－プロピレン共重合体（ＥＰＭ）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＭ）、フッ素化ゴム（ＦＫＭ）、完全水素化ニトリルゴム（ＮＢＭ）、エピクロロヒドリンゴム（ＣＯ）、エチレンオキシド－エピクロロヒドリン共重合体（ＥＣＯ）、ジメチルシリコーンゴム（ＭＱ）、ポリスルフィドゴム（ＯＴ）、ポリエステルウレタン（ＡＵ）のようなジエン系ゴム以外のゴム；

アクリレートブタジエンゴム（ＡＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、天然ゴム（ＮＲ）、エポキシ化天然ゴム（ＥＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、アクリロニトリル－イソプレンゴム（ＮＩＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、水素化ニトリルゴム（ＨＮＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレン－イソプレン－ブタジエンゴム（ＳＩＢＲ）、カルボキシル化ブタジエンゴム（ＸＢＲ）、カルボキシル化ニトリルゴ

ム（ＸＮＢＲ）、カルボキシル化スチレン－ブタジエンゴム（ＸＳＢＲ）、臭素化ブチルゴム（ＢＩＩＲ）、塩素化ブチルゴム（ＣＩＩＲ）のような、クロロプレンゴム以外のジエン系ゴムが挙げられる。

[0014] クロロプレンゴム以外のジエン系ゴムは、耐摩耗性や加工性に優れるという観点から、スチレン－ブタジエンゴムが好ましい。

[0015] スチレン－ブタジエンゴムは特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

スチレン－ブタジエンゴムの重量平均分子量は、本発明の効果により優れ、耐摩耗性や加工性に優れるという観点から、２５万～１２０万であることが好ましく、４０万～６０万であることがより好ましい。本発明において、スチレン－ブタジエンゴムの重量平均分子量はテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による測定値をもとにした標準ポリスチレン換算値である。

[0016] スチレン－ブタジエンゴムは、汎用性が高く、安価であり、バンバリー等のミキサーで混合した後に放出した未加硫ゴムのまとまりやロールの巻き付き性といった加工性が優れるという観点から、乳化重合によって製造されたスチレン－ブタジエンゴム（乳化重合ＳＢＲ）が好ましい。

乳化重合の方法は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

クロロプレンゴム以外のジエン系ゴムは、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0017] クロロプレンゴムの含有量は、本発明の効果がより優れる点で、ゴム成分１００質量部に対して、７０質量部～１００質量部であることが好ましく、８０～９０質量部であることがより好ましい。

[0018] ＜水酸化アルミニウム＞

本発明のゴム組成物に含有される水酸化アルミニウムは特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0019] 水酸化アルミニウムの平均粒径は、低発煙化効果に優れるという観点から

、０．５μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましく、０．５μｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましく、０．５μｍ以上２．０μｍ以下であることが更に好ましい。本発明において、水酸化アルミニウムの平均粒径はレーザー散乱法によって測定された粒子径分布曲線から算出された。測定には、日機装社製の「マイクロトラックＭＴ－３３００ＥＸ」を使用し、粒子径分布の計算時のモードを「ＨＲＡモード」とした。

[0020] 水酸化アルミニウムはその製造方法について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

水酸化アルミニウムの市販品として、例えば、ハイジライトＨ－４２Ｍ（昭和電工株式会社製）等が挙げられる。

水酸化アルミニウムはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0021] 本発明において、水酸化アルミニウムの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、２０～４５質量部であり、本発明の効果により優れ、難燃性と耐熱老化性に優れるという観点から、２５～３５質量部であることが好ましい。

水酸化アルミニウムの含有量がゴム成分１００質量部に対して４０質量部未満である場合、破断物性、耐摩耗性がより優れる。

また、水酸化アルミニウムの含有量がゴム成分１００質量部に対して３０質量部を超える場合、耐熱老化性に優れる。

[0022] ＜カーボンブラック＞

本発明のゴム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、ＧＰＦ（Ｇｅｎｅｒａｌ Ｐｕｒｐｏｓｅ Ｆｕｒｎａｃｅ）カーボンブラック、ＨＡＦ（Ｈｉｇｈ Ａｂｒａｓｉｏｎ Ｆｕｒｎａｃｅ）カーボンブラック、ＳＡＦ（Ｓｕｐｅｒ Ａｂｒａｓｉｏｎ Ｆｕｒｎａｃｅ）カーボンブラック、ＩＳＡＦ（Ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ Ｓｕｐｅｒ Ａｂｒａｓｉｏｎ Ｆｕｒｎａｃｅ）カーボンブラック、ＦＥＦ（Ｆａｓｔ Ｅｘｔｒｕｄｉｎｇ Ｆｕｒｎａｃｅ）カ

ーボンブラック、ＳＲＦ（Ｓｅｍｉ－Ｒｅｉｎｆｏｒｃｉｎｇ Ｆｕｒｎａｃｅ）カーボンブラック、ＭＡＦカーボンブラックなどのファーネスブラック；

ＦＴ（Ｆｉｎｅ Ｔｈｅｒｍａｌ）カーボンブラック、ＭＴ（Ｍｅｄｉｕｍ Ｔｈｅｒｍａｌ）カーボンブラックなどのサーマルブラックが挙げられる。

カーボンブラックはその製造方法について特に制限されない。

カーボンブラックは、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0023] 本発明において、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、６５質量部を超える量であり、本発明の効果により優れ、耐摩耗性と加工性のバランスに優れるという観点から、６６～９０質量部であることが好ましく、６６～７５質量部であることがより好ましい。

[0024] カーボンブラックに対する水酸化アルミニウムの質量比（水酸化アルミニウム／カーボンブラック）は、本発明の効果により優れ、耐摩耗性と難燃性のバランスに優れるという観点から、０．２２～０．７０であることが好ましく、０．３～０．５であることがより好ましい。

[0025] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果により優れるという観点から、更に、シリカを含有することが好ましい態様の１つとして挙げられる。

本発明のゴム組成物が更に含有することができるシリカは特に制限されない。例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられる。

シリカはその製造方法について特に制限されない。例えば、湿式法、乾式法が挙げられる。

シリカはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0026] シリカの含有量は、本発明の効果により優れるという観点から、ゴム成分１００質量部に対して５～２５質量部であることが好ましく、１０～２０質

量部であることがより好ましい。

[0027]（その他の成分）

本発明のゴム組成物は、上述した成分以外の成分（その他の成分）を更に含有してもよい。その他の成分としては、例えば、樹脂；カーボンブラック及びシリカ以外の充填剤；水酸化アルミニウム以外の難燃剤；老化防止剤、酸化防止剤、腐食防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、加硫剤、架橋剤、有機過酸化物、加硫促進剤、加硫助剤、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、オイル、可塑剤、ステアリン酸が挙げられる。上記成分の含有量は適宜選択することができる。

[0028]（ゴム組成物の製造方法）

本発明のゴム組成物はその製造方法について特に制限されない。例えば、クロロプレンゴム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、必要に応じて使用することができる、クロロプレンゴム以外のゴム、シリカ、その他の成分（加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤及び酸化亜鉛を除く。）をバンバリーミキサー等で混練して混合物を得、ついで、上記の混合物に加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤及び酸化亜鉛を加えてこれらを混練ロール機等で混練し、ゴム組成物を製造する方法が挙げられる。

また、本発明のゴム組成物の加硫条件は特に制限されない。例えば、温度１３０℃～１８０℃程度、１５分～２００分の条件下で、加熱することによって、本発明のゴム組成物を加硫することができる。

[0029]（用途）

本発明のゴム組成物は、難燃ホースを製造するために使用することができる。

[0030]［難燃ホース］

本発明の難燃ホースは、本発明の難燃ホース用ゴム組成物を用いて形成されたゴム層を有する難燃ホースである。

本発明の難燃ホースは、本発明のゴム組成物を用いて形成されるゴム層を有しているため、難燃性、破断物性、耐摩耗性に優れる。

本発明の難燃ホースに使用される難燃ホース用ゴム組成物は、本発明の難燃ホース用ゴム組成物であれば特に制限されない。

[0031] 本発明の難燃ホースが有するゴム層として、例えば、内側ゴム、カバーゴム層が挙げられる。本発明の難燃ホースは、少なくともカバーゴム層を有し、カバーゴム層が本発明のゴム組成物を用いて形成されることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

本発明の難燃ホースは更に中間ゴム層を有してもよい。中間ゴム層を形成するゴム組成物は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。中間ゴム層を本発明のゴム組成物を用いて形成してもよい。本発明の難燃ホース用は中間ゴム層を１層又は複数層で有することができる。

内側ゴムを形成するゴム組成物は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。内側ゴム層を本発明のゴム組成物を用いて形成してもよい。

本発明の難燃ホースがゴム層を複数層で有する場合、ゴム層の間に補強層を有することができる。なお中間ゴム層と補強層とが隣接する場合、隣接した中間ゴム層と補強層とを合わせて中間ゴム補強層ということがある。中間ゴム補強層は１層又は複数層であってもよい。

[0032] ここで、本発明の難燃ホースの好適な実施態様の一例を、添付の図面を用いて説明する。本発明は添付の図面に制限されない。

図１は、本発明の難燃ホースの一例を、各層を切り欠いて示す斜視図である。

図１のように、難燃ホース１は、内側ゴム層２を内管として有し、その上層に補強層３およびカバーゴム層４を外管として有するものである。

[0033] 図２は、本発明の難燃ホースの別の一例を、各層を切り欠いて示す斜視図である。

図２のように、難燃ホース５は、最内層に内側ゴム層１０を有し、最外層としてカバーゴム層２３を有し、内側ゴム層１０とカバーゴム層２３との間に中間ゴム層１１、１３、１５、１７、１９、２１と補強層１２、１４、１

６、１８、２０、２２とを交互に有するホースである。

[0034] 次に、本発明の難燃ホースを構成するゴム層（内側ゴム層、カバーゴム層又は中間ゴム層）および補強層について詳述する。

＜ゴム層＞

上記内側ゴム層の厚みは、０．２～４．０ｍｍであることが好ましく、０．４～２．５ｍｍであることがより好ましい。

上記カバーゴム層の厚みは、０．２～４．０ｍｍであることが好ましく、０．４～２．５ｍｍであることがより好ましい。

中間ゴム層の厚みは、０．２～０．７ｍｍであることが好ましく、０．３～０．５ｍｍであることがより好ましい。

[0035]（補強層）

補強層は、強度保持の観点から設けられる層である。補強層は、例えば、ゴム層の外側（例えば、内側ゴム、中間ゴム層及びカバーゴム層からなる群から選ばれる少なくとも１種のゴム層の外側）に設けることができる。

本発明においては、上記補強層は、ブレード状で形成されたものでもスパイラル状で形成されたものでもよい。

また、上記補強層を形成する材料は特に限定されず、従来公知の金属ワイヤや各種繊維材料（ナイロン、ポリエステル等）を用いることができる。

[0036]（他のゴム層、樹脂層）

本発明の難燃ホースは、上記ゴム層と上記補強層との間に、更に、他のゴム層や樹脂層を有していてもよい。

上記他のゴム層を形成するゴム材料は特に限定されず、例えば、本発明のゴム組成物の製造に用いられるゴムを用いることができる。

また、上記樹脂層を形成する樹脂材料は、特に限定されず、例えば、従来公知のポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。

[0037]（難燃ホースの製造方法）

本発明の難燃ホースの製造方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、例えば、マンドレル上に、内側ゴム層、１層又は複数層の中間ゴム補強層およびカバーゴム層をこの順に積層させた後に、さらにその積層物をナイロン布などで覆ったものを１４０～１９０℃下、３０～１８０分の条件で、蒸気加硫、オーブン加硫（熱気加硫）または温水加硫することにより加硫接着させて製造する方法等が好適に例示される。

[0038] （難燃ホースの用途）

本発明の難燃ホースは、例えば、油圧ホース、冷媒輸送用ホース、マリンホースなどとして使用することができる。

実施例

[0039] 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。

＜ゴム組成物の製造＞

下記表１に示す成分を同表に示す割合（質量部）で配合し、ゴム組成物を調製した。なお各ゴム組成物を製造する際、共通配合として下記表２に示す成分が同表で示す割合（質量部）で更に使用された。

具体的には、まず、下記表１及び表２に示す成分のうち、酸化亜鉛と加硫促進剤と硫黄とを除く、すべての成分をバンバリーミキサー（３．４リットル）で４分間混練し、１６０℃に達したときに放出し、マスターバッチを得た。

次に、得られたマスターバッチに酸化亜鉛と加硫促進剤と硫黄とを加えてこれらをオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

[0040] ＜評価＞

上記のとおり製造されたゴム組成物を用いて以下の評価を行った。結果を表１に示す。

・常態物性

（試験片）

上記のとおり製造された各ゴム組成物を、プレス成型機を用い、１４８℃、面圧３．０ＭＰａの条件下で４５分間加硫して、２ｍｍ厚の加硫シートを

作製した。このシートからＪＩＳ３号ダンベル状の試験片を打ち抜き、上記試験片を常態物性の評価（下記引張試験）に用いた。

（引張試験）

上記試験片を用い、引張速度５００ｍｍ／分、２３℃の条件下で引張試験をＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１０に準拠して行い、引張強さ（T_B）［ＭＰａ］および切断時伸び（E_B）［％］を測定した。

[0041] ・耐熱試験後の切断時伸び（E_B）

上記の常態物性を評価するために使用された各試験片と同じ試験片を空気中で１００℃の条件下に７２時間置く耐熱試験を行い、耐熱試験後上記と同様にして引張試験を行って、耐熱試験後の切断時伸び（E_B）［％］を測定した。

[0042] ・ΔE_B

上記のとおり測定された、常態物性のE_B及び耐熱試験後のE_Bを下記式に当てはめて、ΔE_Bを算出した。

ΔE_B（％）＝［（耐熱試験後のE_B－常態物性のE_B）／常態物性のE_B］×１００

上記のとおり算出されたΔE_Bの絶対値（$|\Delta E_B|$）が小さいほうが空気中での耐熱老化性に優れる。なお表１にはΔE_Bを示した。

[0043] ・難燃性

（評価サンプル）

難燃性の評価（炎消失時間及びアフターグロー消失時間）には、上記のとおり製造された各ゴム組成物をモールドで１４８℃の条件下で４５分間プレス加硫し、得られた加硫ゴムシートから長さ１５０ｍｍ、幅１２．７ｍｍ、厚み２．５ｍｍとなるよう切り出して得られた評価サンプルが使用された。

[0044] （難燃性（炎消失時間））

難燃性（炎消失時間）は、ＭＳＨＡ規格（米国鉱山保安規格）ＡＳＴＰ５００７（ｖｅｒｓｉｏｎ：２０１２－０２－１２）の難燃性（炎消失時間）評価に基づき、上記のとおり得られた評価サンプルを用いて、評価された。

炎消失時間の数値（単位：秒）が小さい方が、難燃性に優れる。

[0045]（難燃性（アフターグロー消失時間））

難燃性（アフターグロー消失時間）は、ＭＳＨＡ規格ＡＳＴＰ５００７（ｖｅｒｓｉｏｎ：２０１２－０２－１２）の難燃性（アフターグロー消失時間）評価に基づき、上記のとおり得られた評価サンプルを用いて、評価された。

アフターグロー消失時間の数値（単位：秒）が小さい方が、難燃性に優れる。

[0046] ・耐摩耗性（アクロン摩耗試験）

（試験片）

耐摩耗性の評価には、上記のとおり製造された各ゴム組成物を、プレス成型機を用い、１４８℃、面圧３．０ＭＰａの条件下で４５分間加硫して、直径６３．５±０．５ｍｍ、厚さ１２．７±０．５ｍｍで、中心孔１２．７±０．１ｍｍの円盤状試験片を作成し使用された。

[0047]（摩耗試験）

耐摩耗性（アクロン摩耗試験）は、ＪＩＳ　Ｋ　６２６４－２：２００５（アクロン摩耗試験　Ａ法、付加力２７Ｎ、傾角１５度、試験回転数１，０００回）に準じて、上記のとおり得られた試験片を用いて、評価された。

摩耗量（単位：mm^3）が少ない方が、耐摩耗性に優れる。

[0048] [表1]

表1	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
CR	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
SBR	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
水酸化アルミニウム	15	20	25	30	40	50	20	25	25	25
カーボンブラック1	45	43	43	45	43	45	43	66	0	0
カーボンブラック2	25	25	24	24	24	24	24	0	74	90
水酸化アルミニウム／カーボンブラック	0.21	0.29	0.37	0.43	0.60	0.72	0.30	0.38	0.34	0.28
シリカ	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0
常態物性 T_B(MPa)	12.4	12.1	11.8	11.5	10.8	10.2	12.1	12.2	11.5	12.1
常態物性 E_B(%)	370	360	360	360	350	340	370	350	360	310
耐熱試験後のE_B(%)	310	300	300	300	295	285	300	290	310	265
ΔE_B(%)	−16	−17	−17	−17	−16	−16	−19	−17	−14	−15
難燃性 炎消失時間（秒）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
難燃性 アフターグロー消失時間（秒）	160	0	0	0	0	0	0	0	0	0
耐摩耗性(mm^3)	160	180	195	210	245	280	190	190	195	180

[0049] 表１に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・ＣＲ：商品名「デンカクロロプレンＳ－４１」、電気化学工業社製

・ＳＢＲ：スチレン－ブタジエンゴム、Ｎｉｐｏｌ　１５０２、日本ゼオン社製、重量平均分子量５０万、乳化重合ＳＢＲ

・水酸化アルミニウム：商品名「ハイジライトＨ－４２Ｍ」、昭和電工社製、平均粒径０．８～１．２μｍ

・カーボンブラック１：ＦＥＦ（商品名「ニテロン＃１０Ｎ」、新日化カーボン社製）

・カーボンブラック２：ＧＰＦ（商品名「ニテロン＃ＧＮ」、新日化カーボン社製）

・シリカ：商品名「ニップシールＡＱ」、東ソー・シリカ社製

[0050] [表2]

表２	
酸化マグネシウム	4.0
ステアリン酸	2.0
プロセスオイル	10
アロマオイル	20
硫黄	0.5
酸化亜鉛	5.0
加硫促進剤　TS	1.0
加硫促進剤　D-G	1.0

[0051] 表２に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・酸化マグネシウム：商品名「キョウワマグ１５０」、協和化学工業社製

・ステアリン酸：商品名「工業用ステアリン酸Ｎ」、千葉脂肪酸社製

・プロセスオイル：商品名コウモレックスＨ２２、ＪＸ日鉱日石エネルギー社製

・アロマオイル：商品名Ａ／Ｏ　ＭＩＸ　２０１０、三共油化工業社製

・硫黄：商品名：「油処理硫黄」、細井化学工業社製

・酸化亜鉛：商品名「酸化亜鉛　３種」、正同化学工業社製

・加硫促進剤ＴＳ：商品名「サンセラーＴＳ－Ｇ」、三新化学工業社製

・加硫促進剤Ｄ－Ｇ：商品名「サンセラーＤ－Ｇ」、三新化学工業社製

[0052] 表１に示す結果から明らかなように、水酸化アルミニウムの含有量が所定より少ない比較例１は難燃性が低かった。

水酸化アルミニウムの含有量が所定より多い比較例２は破断物性、耐摩耗性が低かった。

[0053] これに対して、本発明のゴム組成物は、所望の効果が得られることが確認された。

カーボンブラックの含有量について実施例７、８を比較すると、カーボンブラックの含有量がゴム成分１００質量部に対して７５質量部以下である場合（実施例７）、７５質量部を超える場合（実施例８）よりも、破断時伸びがより優れた。

水酸化アルミニウムの含有量について実施例１～３、５～７と実施例４とを比較すると、水酸化アルミニウムの含有量が４０質量部未満の場合、破断物性、耐摩耗性がより優れることが分かった。

また、水酸化アルミニウムの含有量について実施例３、４を比較すると、水酸化アルミニウムの含有量が３０質量部を超える場合、耐熱老化性に優れることが分かった。

シリカの有無について実施例１、５を比較すると、シリカを含有する実施例５は、シリカを含有しない実施例１よりも破断時伸びがより優れた。

符号の説明

[0054] １、５：難燃ホース

２、１０：内側ゴム層

３、１２、１４、１６、１８、２０、２２：補強層

４、２３：カバーゴム層

１１、１３、１５、１７、１９、２１：中間ゴム層

請求の範囲

[請求項1] クロロプレンゴムを少なくとも含むゴム成分１００質量部に対して、

水酸化アルミニウムを２０～４５質量部、及び

カーボンブラックを６５質量部を超える量で含有する、難燃ホース用ゴム組成物。

[請求項2] 前記ゴム成分が、更に、前記クロロプレンゴム以外のジエン系ゴムを含む、請求項１に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

[請求項3] 前記ジエン系ゴムが、スチレン－ブタジエンゴムである、請求項２に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

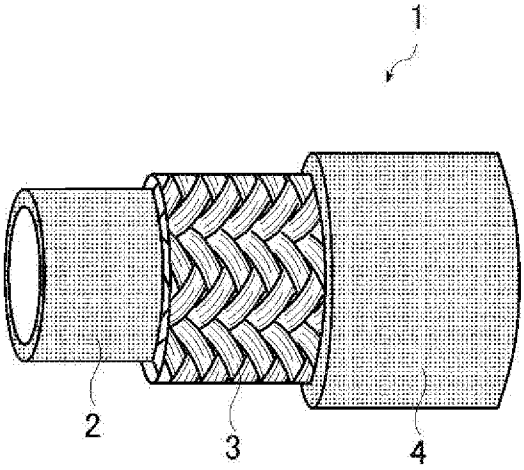
[請求項4] 前記クロロプレンゴムの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して、７０質量部以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

[請求項5] 前記カーボンブラックの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して、６６～９０質量部である、請求項１～４のいずれか１項に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

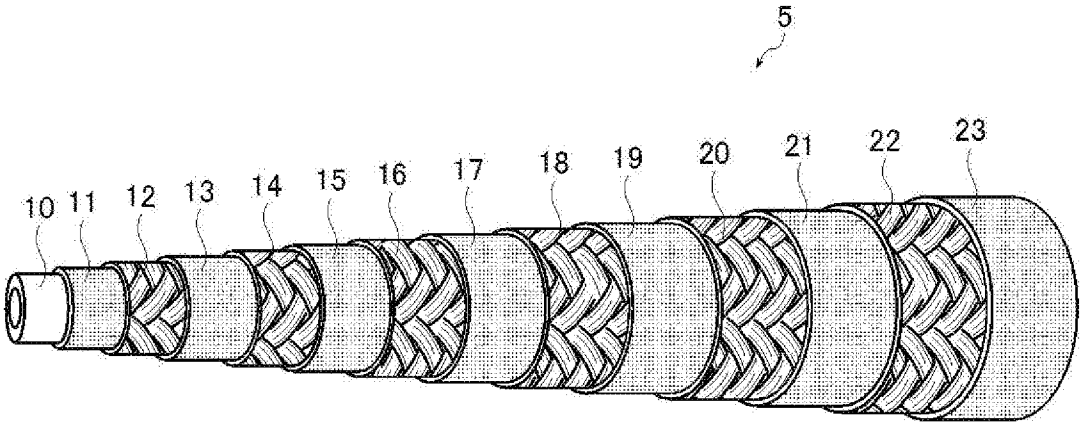
[請求項6] 更に、シリカを含有し、前記シリカの含有量が前記ゴム成分１００質量部に対して５～２５質量部である、請求項１～５のいずれか１項に記載の難燃ホース用ゴム組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の難燃ホース用ゴム組成物を用いて形成されたゴム層を有する難燃ホース。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L11/00(2006.01)i, *C08K3/04*(2006.01)i, *C08K3/22*(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08L9/06*(2006.01)i, *F16L11/04*(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)
C08L11/00, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/36, C08L9/06, F16L11/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2013-194232 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0066] to [0082] (Family: none)	1,4,7 2,3,5,6
A	JP 2001-240705 A (Bridgestone Corp.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-097309 A (Bridgestone Corp.), 02 April 2002 (02.04.2002), entire text (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
12 September 2016 (12.09.16)	27 September 2016 (27.09.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069104

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 2001-240706 A (Bridgestone Corp.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６９１０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L11/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, F16L11/04(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.　C08L11/00, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/36, C08L9/06, F16L11/04

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　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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 A	JP 2013-194232 A（横浜ゴム株式会社）2013.09.30, 特許請求の範囲、［００６６］～［００８２］（ファミリーなし）	1,4,7 2,3,5,6
A	JP 2001-240705 A（株式会社ブリヂストン）2001.09.04, 全文 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2002-097309 A（株式会社ブリヂストン）2002.04.02, 全文 （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
１２．０９．２０１６	２７．０９．２０１６

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　５０８５
上前　明梨
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 2001-240706 A（株式会社ブリヂストン）2001.09.04，全文 （ファミリーなし）	1-7