

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-2174

(P2017-2174A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int. Cl.		F 1		テーマコード (参考)	
C 0 8 L	11/00	(2006.01)	C 0 8 L	11/00	3 H 1 1 1
C 0 8 K	3/04	(2006.01)	C 0 8 K	3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/36	(2006.01)	C 0 8 K	3/36	
F 1 6 L	11/08	(2006.01)	F 1 6 L	11/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-117005 (P2015-117005)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成27年6月9日 (2015.6.9)		株式会社ブリヂストン
			東京都中央区京橋三丁目1番1号
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100119530
			弁理士 富田 和幸
		(74) 代理人	100136858
			弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	常西 洋平
			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
		Fターム(参考)	3H111 AA02 BA13 BA29 CB07 CB14
			CC02 DA07 DB08 EA05
			4J002 AC082 AC091 AE053 DA036 DA037
			DJ018 FD023 FD029 GL00 GM00

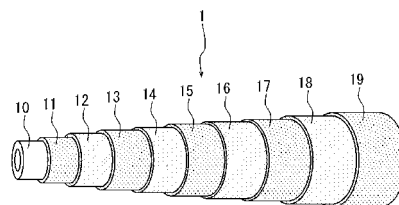
(54) 【発明の名称】 ホース用ゴム組成物及びホース

(57) 【要約】

【課題】難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができるホース用ゴム組成物及びホースを提供する。

【解決手段】本発明のホース用ゴム組成物は、ゴム成分と、カーボンブラックとを含み、前記ゴム成分100質量部中に、クロロプレンゴムを60質量部以上含み、前記ゴム成分100質量部に対して、前記カーボンブラックが30質量部超80質量部未満配合されてなり、前記カーボンブラック中に、ヨウ素吸着量が100～160 mg/gであり、DBP吸油量が70～180 mL/100 gである特定カーボンブラックを13質量%以上含むことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分と、カーボンブラックとを含み、
前記ゴム成分 100 質量部中に、クロロプレンゴムを 60 質量部以上含み、
前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記カーボンブラックが 30 質量部超 80 質量部未満配合されてなり、
前記カーボンブラック中に、ヨウ素吸着量が 100～160 mg/g であり、DBP 吸油量が 70～180 mL/100 g である特定カーボンブラックを 13 質量%以上含むことを特徴とする、ホース用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ゴム成分 100 質量部中に、クロロプレンゴムを 70 質量部以上含む、請求項 1 に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記カーボンブラックが、FEFクラスのカーボンブラック及びISAFクラスのカーボンブラックを含む、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ゴム成分として、スチレンーブタジエンゴム及びブタジエンゴムの少なくともいずれかをさらに含む、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】

前記ゴム成分 100 質量部に対して、シリカが 5～25 質量部さらに配合されてなる、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】

前記ゴム成分 100 質量部に対して、可塑剤が 20 質量部以下さらに配合されてなる、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 1～6 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物を用いたゴム層を有することを特徴とする、ホース。

【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及びホースに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、建設機械等に用いられる油圧ホースについて、耐候性、耐疲労性、耐摩耗性、等を向上させる検討がなされてきた（例えば、特許文献 1 参照）。

上記油圧ホースは、近年、炭鉱や鉱山での使用が増加しており、作業時の安全性を考慮して、難燃性の向上が要求されている。ここで、油圧ホースに求められる難燃性は、例えば米国では、主に、MSHA規格（米国鉱山保安規格）で定められている。

また、近年では、超大型の油圧ショベルが用いられるようになったことに伴い、大口径の高圧ホースが、より過酷な使用環境で用いられることが多くなっており、高耐圧且つ高寿命のホースが要求される傾向がある。

【0003】

しかしながら、従来の難燃性外被ゴムでは、大口径に起因する曲げ応力の増大により、長期使用後に外被クラックが発生してしまうことがあった。

【0004】

なお、自動車用ゴム部材、ホース、ゴム型物および防振ゴムに用いられる加硫ゴムが得られる塩素系ポリマー、例えばクロロプレンゴムについて、機械特性、圧縮永久歪み、伸長疲労性を損なわず、耐熱性をさらに向上させることが検討されていた（例えば、特許文献 2 参照）。

しかしながら、難燃性を確保しつつ、加硫後の耐引裂性及び柔軟性を両立することがで

10

20

30

40

50

きるゴムが得られておらず、そのようなゴムの開発が強く求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-121006号公報

【特許文献2】国際公開第2009/035109号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができるホース用ゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立させたホースを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち、本発明のホース用ゴム組成物は、ゴム成分と、カーボンブラックとを含み、前記ゴム成分100質量部中に、クロロプレングム（CR）を60質量部以上含み、前記ゴム成分100質量部に対して、前記カーボンブラックが30質量部超80質量部未満配合されてなり、前記カーボンブラック中に、ヨウ素吸着量が100～160mg/gであり、DBP吸油量が70～180mL/100gである特定カーボンブラックを13質量%以上含むことを特徴とする。

20

本発明のホース用ゴム組成物によれば、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができる。

【0008】

さらに、本発明のホース用ゴム組成物では、前記ゴム成分100質量部中に、クロロプレングムを70質量部以上含むことが好ましい。この構成によれば、より確実に、難燃性を確保することができる。

【0009】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、前記カーボンブラックが、FEFクラスのカーボンブラック及びISAFクラスのカーボンブラックを含むことが好ましい。この構成によれば、より確実に、耐亀裂進展性（耐引裂特性）を確保することができる。

30

【0010】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、前記ゴム成分として、スチレン-ブタジエンゴム及びブタジエンゴムの少なくともいずれかをさらに含むことが好ましい。この構成によれば、ホース用ゴム組成物の耐摩耗性が低下するのを防止することができる、又は、加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）を向上させることができる。

【0011】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、前記ゴム成分100質量部に対して、シリカが5～25質量部さらに配合されてなることが好ましい。この構成によれば、難燃性を向上させる（特に、アフターグロー消失時間を短くする）ことができると共に、加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）を向上させることができる。

40

【0012】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、前記ゴム成分100質量部に対して、可塑剤が20質量部以下さらに配合されてなることが好ましい。この構成によれば、難燃性を確保しつつ、柔軟性をさらに向上させることができる。

【0013】

さらに、本発明のホースは、本発明のホース用ゴム組成物を用いたゴム層を有することを特徴とする。

本発明のホースによれば、難燃性を確保しつつ、耐亀裂進展性（耐引裂性）及び柔軟性を両立することができる。

【発明の効果】

50

【0014】

本発明によれば、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができるホース用ゴム組成物を提供できる。また、本発明によれば、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立させたホースを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明に従った一実施形態のホース用ゴム組成物を用いた、本発明に従った一実施形態のホースの積層構造の一例を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

(ホース用ゴム組成物)

以下に、本発明のホース用ゴム組成物を、その一実施形態に基づき詳細に例示説明する。

本発明のホース用ゴム組成物は、少なくとも、ゴム成分と、カーボンブラックと、さらに必要に応じて、シリカ、可塑剤、その他の成分を含む。

【0017】

<ゴム成分>

上記ゴム成分は、少なくとも、クロロプレングム(CR)を含み、さらに必要に応じて、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、その他の重合体を含む。

20

【0018】

<<クロロプレングム(CR)>>

上記クロロプレングム(CR)の含有量としては、ゴム成分100質量部中において、60質量部以上である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、70~90質量部が好ましく、75~85質量部がより好ましい。

上記クロロプレングム(CR)の含有量が、ゴム成分100質量部中において60質量部未満であると、難燃性を確保することができず、上記好ましい範囲内又は上記より好ましい範囲内であると、難燃性と加工性の点でさらに有利である。

【0019】

上記クロロプレングム(CR)は、クロロプレン単量体の単独重合体(クロロプレン重合体)、又は、クロロプレン単量体とそれと共重合可能な他の単量体1種以上との混合物(以下、クロロプレン系単量体と称する)を重合させて得られた共重合体(以下、クロロプレン系共重合体と称する)である。

30

【0020】

ークロロプレングムの分類ー

上記クロロプレングムは、分子量調節剤の種類により、イオウ変性タイプ、メルカプタン変性タイプ、キサントゲン変性タイプに分類される。

上記クロロプレングムとしては、いずれの変性タイプも使用可能である。しかしながら、上記イオウ変性タイプは、上記メルカプタン変性タイプ及び上記キサントゲン変性タイプに比較すると、ポリマー自体の耐熱性が劣るため、より耐熱性が要求される場合は、上記メルカプタン変性タイプ又は上記キサントゲン変性タイプを使用することが好ましい。

40

【0021】

ーイオウ変性タイプー

上記イオウ変性タイプは、イオウとクロロプレン単量体又はクロロプレン系単量体を共重合したポリマーをチウラムジスルフィドで可塑化し、所定のムーニー粘度に調整するものである。

【0022】

ーメルカプタン変性タイプー

上記メルカプタン変性タイプは、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類を分子量調節剤に使用する

50

ものである。

【0023】

ーキサントゲン変性タイプー

上記キサントゲン変性タイプは、アルキルキサントゲン化合物を分子量調節剤に使用するものである。上記アルキルキサントゲン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記アルキルキサントゲン化合物の使用量としては、クロロプレングムの分子量（あるいは、ムーニー粘度）が適正となるように選定される限り、特に制限はなく、目的等（アルキル基の構造や目標とする分子量）に応じて適宜選択することができるが、クロロプレン単量体又はクロロプレン系単量体100質量部に対して、0.05～5.0質量部が好ましく、0.3～1.0質量部がより好ましい。

【0024】

ークロロプレングム（CR）の含有量ー

上記クロロプレングム（CR）の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分100質量部中において70質量部以上が好ましく、70～90質量部がより好ましく、75～85質量部が特に好ましい。

上記クロロプレングム（CR）の含有量が、ゴム成分100質量部中において70質量部以上であると、難燃性の点で有利であり、上記より好ましい範囲内又は上記特に好ましい範囲内であると、難燃性、加工性（放置安定性）、耐油性、耐候性の点でさらに有利である。

【0025】

＜＜スチレンーブタジエンゴム（SBR）＞＞

上記スチレンーブタジエンゴム（SBR）は、スチレン単量体とブタジエン単量体との共重合体（スチレンーブタジエン共重合体）、又は、スチレン単量体及びブタジエン単量体とそれらと共重合可能な他の単量体1種以上との混合物（以下、スチレンーブタジエン系単量体と称する）を重合させて得られた共重合体（以下、スチレンーブタジエン系共重合体と称する）である。

スチレンーブタジエンゴム（SBR）を配合することで、ホース用ゴム組成物の耐摩耗性が低下するのを防止することができると共に、加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）を向上させることができる。

【0026】

ースチレン単量体及びブタジエン単量体と共重合可能な単量体ー

上記スチレン単量体及びブタジエン単量体と共重合可能な単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の炭素数5～8の共役ジエン単量体；p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0027】

ースチレンーブタジエンゴム（SBR）のスチレン含有量ー

上記スチレンーブタジエンゴム（SBR）のスチレン含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20～45質量%が好ましく、20～35質量%がより好ましい。

上記スチレンーブタジエンゴム（SBR）のスチレン含有量が、20質量%以上であると、加工性の向上効果が十分に得られ、45質量%以下であると、耐摩耗性低下の防止効果が十分に得られる。一方、上記スチレンーブタジエンゴム（SBR）のスチレン含有量が、上記より好ましい範囲内であると、加工性と耐摩耗性の点でさらに有利である。

【0028】

ー スチレンーブタジエンゴム (SBR) の含有量ー

上記スチレンーブタジエンゴム (SBR) の含有量としては、ゴム成分 100 質量部中において、40 質量部以下である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10～40 質量部が好ましい。

上記スチレンーブタジエンゴム (SBR) の含有量が、ゴム成分 100 質量部中において 40 質量部を超えると、塩素系ポリマーの比率が低下するため難燃性が低下する。一方、上記スチレンーブタジエンゴム (SBR) の含有量が、上記好ましい範囲内であると、難燃性、耐摩耗性、及び加工性 (押出の安定性、押出肌特性) の点でさらに有利である。

【0029】

<<ブタジエンゴム (BR)>>

上記ブタジエンゴム (BR) は、ブタジエン単量体の単独重合体 (ブタジエン重合体)、又は、ブタジエン単量体とそれと共重合可能な他の単量体 1 種以上との混合物 (以下、ブタジエン系単量体と称する) を重合させて得られた共重合体 (以下、ブタジエン系共重合体と称する) である。上記ブタジエンゴム (BR) は、末端変性であってもよい。

上記ブタジエンゴム (BR) を配合することで、耐摩耗性を向上させることができる。

【0030】

ー ブタジエンゴム (BR) のシスー1, 4 結合量ー

前記ブタジエンゴム (BR) のシスー1, 4 結合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、90%以上が好ましく、93%以上がより好ましく、95%以上が特に好ましい。

前記シスー1, 4 結合量が、90%未満でかつ末端変性があると、耐摩耗性向上効果が十分に得られないことがある。一方、前記シスー1, 4 結合量が、前記より好ましい範囲内もしくは 90%未満であっても末端変性 BR であると、耐摩耗性の点で有利であり、前記特に好ましい範囲内であると、さらに有利である。

なお、前記シスー1, 4 結合量は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、などを用いて測定することができる。

【0031】

ー ブタジエンゴム (BR) の含有量ー

上記ブタジエンゴム (BR) の含有量としては、ゴム成分 100 質量部中において、40 質量部以下である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10～40 質量部が好ましい。

上記ブタジエンゴム (BR) の含有量が、ゴム成分 100 質量部中に 40 質量部を超えると、塩素系ポリマーの比率が低下するため難燃性が低下する。一方、上記ブタジエンゴム (BR) の含有量が、上記好ましい範囲内であると、難燃性及び耐摩耗性の点でさらに有利である。

【0032】

<<その他の重合体>>

上記その他の重合体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、天然ゴム (NR) ブチルゴム (IIR)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、塩素化ポリエチレン (CPE)、ニトリルブタジエンゴム (NBR)、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム (H-NBR)、アクリルゴム (ACM)、エチレンープロピレンゴム (EPDM)、エピクロルヒドリンゴム (CO)、ヒドリンゴム (ECO)、シリコーンゴム (Q)、フッ素ゴム (FKM)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニル (PVC) とニトリルゴム (NBR) とのブレンドゴム (NV) (「ポリ塩化ビニルとアクリロニトリルブタジエンゴムとの混合物」に該当)、塩化天然ゴム、などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

これらの中でも、CSM、CPE が、難燃性の点で、好ましい。

【0033】

<カーボンブラック>

10

20

30

40

50

上記カーボンブラックを、上記ゴム成分に特定量配合させることにより、補強性及び難燃性、柔軟性及び耐引裂性を確保することができる。

上記カーボンブラック中には、特定カーボンブラックが所定量含まれる。

【0034】

ーカーボンブラックの配合量ー

上記カーボンブラックの配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対して、30質量部超80質量部未満である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上記ゴム成分100質量部に対して、40～70質量部がより好ましい。

上記カーボンブラックの配合量が、上記ゴム成分100質量部に対して、30質量部以下であると、押出し時の寸法安定性を確保することができず、80質量部以上であると、初期伸び（耐クラック性）を向上させることができない。一方、カーボンブラックの配合量が、上記好ましい範囲内であると、難燃性、寸法安定性、及び柔軟性の点で有利である。

10

【0035】

上記カーボンブラックとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、(i) FEFクラス（ヨウ素吸着量40～60mg/g（g/kg）、DBP吸油量100～130mL/100g（ $100 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg} \sim 130 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ ））のカーボンブラックと、ISAFクラス（ヨウ素吸着量110～130mg/g（g/kg）、DBP吸油量90～140mL/100g（ $90 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg} \sim 140 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ ））のカーボンブラックとの混合物、(ii) ヨウ素吸着量が20～100mg/gであり、DBP吸油量50～150mL/100gの第1カーボンブラックと、ヨウ素吸着量が100～160mg/gであり、DBP吸油量70～180mL/100gの第2カーボンブラックとの混合物であって、上記第1カーボンブラックのゴム成分100質量部に対する含有量が0～55質量部であり、上記第2カーボンブラックのゴム成分100質量部に対する含有量が10～65質量部である混合物、が好ましい。これにより、より確実に、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができる。

20

【0036】

ー特定カーボンブラックー

上記「特定カーボンブラック」とは、ヨウ素吸着量が100～160mg/gであり、DBP吸油量が70～180mL/100gであるカーボンブラックを指す。

30

上記特定カーボンブラックのヨウ素吸着量としては、100～160mg/gである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、110～150mg/gが好ましく、110～130mg/gがより好ましい。

上記特定カーボンブラックのヨウ素吸着量が、100mg/g未満であると、耐引裂性が十分得られず、160mg/g超であると、柔軟性が損なわれてしまう。上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性、加工性、柔軟性、耐引裂性のバランスの点で有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0037】

上記特定カーボンブラックのDBP吸油量としては、70～180mL/100gである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、90～150mL/100gが好ましく、100～140mL/100gがより好ましい。

40

上記特定カーボンブラックのDBP吸油量が、70mL/100g未満であると、耐引裂性が十分得られず、180mL/100g超であると、柔軟性が損なわれてしまう。上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性、加工性、柔軟性、耐引裂性のバランスの点で有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0038】

上記特定カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が110～150mg/gであり、DBP吸油量が90～150mL/100gであることが好ましく、ヨウ素吸着量が110～130mg/gであり、DBP吸油量が100～140mL/100gであることがより好

50

ましい。

上記特定カーボンブラックのヨウ素吸着量及びDBP吸油量が上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性、加工性、柔軟性、耐引裂性のバランスの点で有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0039】

ー特定カーボンブラックの含有率ー

上記特定カーボンブラックの上記カーボンブラック中における含有率としては、13質量%以上である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30～80質量%が好ましい。

上記含有率が、13質量%未満であると、十分な耐引裂性を得ることができない。一方、上記含有率が、上記好ましい範囲内であると、より確実に、耐引裂性及び柔軟性を両立できる点でさらに有利である。

【0040】

<シリカ>

上記シリカを上記ゴム成分に配合することにより、難燃性を向上させ（特に、アフターグロウ消失時間を短くし）、加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）や耐摩耗性を維持させることができる。

上記シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $70 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。

上記シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、難燃性及び耐摩耗性を向上させる効果を十分に得ることができ、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、分散性及び加工性を向上させる効果を十分に得ることができる。一方、上記シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が、上記より好ましい範囲内であると、難燃性、耐摩耗性、分散性、加工性のバランスの点で有利であり、上記特に好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0041】

ーシリカの配合量ー

上記シリカの配合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上記ゴム成分100質量部に対して、5～25質量部が好ましく、15～25質量部がより好ましい。

上記シリカの配合量が、5質量部以上であると、難燃性を向上させる（特に、アフターグロウ消失時間を短くする）ことができ、25質量部以下であると、硬くなり過ぎるのを防止することができる。一方、上記シリカの配合量が、上記より好ましい範囲内であると、本願の各成分の配合比において、難燃性及び加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）の点でより有利である。

【0042】

<可塑剤>

上記可塑剤を上記ゴム成分に配合することにより、初期伸び（柔軟性、ひいては耐クラック性）を向上させることができる。

上記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、パラフィン系オイル；アロマ系オイル；ナフテン系オイル；エステル系オイル；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

特に、スピンドルオイル（主として、パラフィン系オイルを含む）及びアロマオイル（主として、アロマ系オイルを含む）の混合物が好ましい。上記スピンドルオイル及びアロマオイルの混合物の混合比（スピンドルオイルの質量／アロマオイルの質量）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1/2 \sim 1/1$ が好ましい。

上記混合比が、 $1/2$ 以上であると、加工時の密着性増大を防止する効果を十分に得ることができ、 $1/1$ 以下であると、難燃性が低下するのを防止することができる。

【0043】

ー可塑剤の配合量ー

上記可塑剤の配合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上記ゴム成分100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、5～20質量部がより好ましく、10～15質量部が特に好ましい。

上記可塑剤を配合した場合であっても、上記可塑剤の配合量が、上記ゴム成分100質量部に対して、20質量部以下であると、難燃性が低下するのを防止することができる。一方、上記可塑剤の配合量が、上記より好ましい範囲内であると、難燃性、初期伸び（柔軟性、ひいては耐クラック性）、及び加工性のバランスの点で有利であり、上記特に好ましい範囲内であると、さらに有利である。

10

【0044】

＜その他の成分＞

上記その他の成分としては、カーボンブラック及びシリカ以外の、タルク、クレー、炭酸カルシウム等の無機充填材；加硫剤；酸化亜鉛、ステアリン酸等の加硫促進助剤；老化防止剤；スコーチ防止剤；軟化剤；シランカップリング剤、有機酸コバルトやレゾルシン、ヘキサメチレンテトラミン、メラミン樹脂等の接着助剤；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化金属化合物；などのゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。

【0045】

なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分及びカーボンブラックからなる必須成分に、必要に応じて適宜選択した上述の各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

20

【0046】

（ホース）

本発明のホースは、少なくとも、ゴム層を有し、さらに必要に応じて、上記ゴム層以外の層、その他の部材を有する。

【0047】

ーゴム層ー

上記ゴム層は、本発明のホース用ゴム組成物からなる。このゴム層を適用するホース内の部位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ホースの内外表面を形成しない中間ゴム層及び／又はホースの外表面を形成する外面ゴム層（外被ゴム層）などが挙げられ、特に、外面ゴム層を上記ゴム層とするのが好ましい。

30

上記外面ゴム層の形状、構造及び大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

上記外面ゴム層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.3～3.5mmが好ましく、0.7～3.2mmがより好ましく、1.0～3.0mmが特に好ましい。

上記外面ゴム層の厚みが、0.3mm以上であると、摩耗して早期に寿命を迎えるのを防止することができ、3.5mm以下であると、燃焼成分増加により難燃性が低下するのを防止でき、または、ホースとしての柔軟化、軽量化、省スペース化の面で劣ることを防止することができる。一方、上記外面ゴム層の厚みが、上記より好ましい範囲内であると、難燃性と摩耗寿命の点でより有利であり、上記特に好ましい範囲内であると、さらに有利である。

40

【0048】

本発明に係る一実施形態のホースの積層構造の一例を図1に示す。図1において、ホース1は、油圧ホースであり、内面ゴム層10と、プラスめっきワイヤーを有する補強層12、14、16、18と、中間ゴム層11、13、15、17と、外面ゴム層19とを有する。

本発明のホース用ゴム組成物は、少なくとも外面ゴム層19に用いるのに好適であり、

50

中間ゴム層 11、13、15、17 及び外面ゴム層 19 のすべてに用いたり、その一部に用いることもできる。

【0049】

なお、上記ホースの構造は、内側から内面ゴム層 10 と、各々 4 層からなる補強層 12、14、16、18 及び中間ゴム層 11、13、15、17 と、外面ゴム層 19 とを配した複数層からなるが、これに限定されるものではなく、例えば、内面ゴム層、補強層、及び外面ゴム層を順次積層した 3 層構造であってもよく、かかる構造はホースの要求特性に応じて適宜選択することができる。また、上記補強層は全てプラスめっきワイヤーで形成される必要はなく、一部有機繊維で形成される補強層を用いることもできる。また、最外層に超高分子量ポリエチレンなどの樹脂層を配し、耐摩耗性を向上させたホースでもよい。

10

【0050】

<ホースの製造方法>

本発明のホースを製造する方法としては、例えば、以下のように、内管押出工程と、編み上げ工程と、外被押出工程と、樹脂モールド被覆工程と、加硫工程と、樹脂モールド剥離工程と、マンドレル拔出工程とを含み、さらに、必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む方法が挙げられる。

図 1 の構造を有するホースを例にとって説明すると、まず、ホース内径と同程度の直径を有する芯体（マンドレル）の外側に内面ゴム層 10 用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 10 を形成する（内管押出工程）。なお内管ゴム層 10 の上にはワイヤー編み上げ時のワイヤー乱れ防止として、有機繊維で形成される層を導入することもできる。次いで、該内管押出工程で形成した内面ゴム層 10 の外側に、所定本数のプラスめっきワイヤーを編み上げて補強層 12 を形成し（編み上げ工程）、該補強層 12 の内側に本発明のホース用ゴム組成物のシートを挿入形成して、中間ゴム層 11 を形成する。これを複数回繰り返して補強層 14、16、18 及び中間ゴム層 13、15、17 を順次積層し、本発明のホース用ゴム組成物からなる外面ゴム層 19 を押出形成する（外被押出工程）。さらに、外被押出工程で形成した外面ゴム層 19 の外側を適宜好適な樹脂で被覆し（樹脂モールド被覆工程）、これを所定の条件で加硫する（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（マンドレル拔出工程）ことにより、内面ゴム層 10 と外面ゴム層 19 との間に中間ゴム層 11、13、15、17 と補強層 12、14、16、18 を有するホースが得られる。

20

30

【実施例】

【0051】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例になら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0052】

まず、以下に述べる重合体とゴム組成物を準備した。ゴム組成物の評価方法を以下に示す。なお、表 1～5 の配合量として記載された値の単位は、質量部である。また、表 1～6 において、各実施例及び比較例のゴム組成物には、ゴム成分 100 質量部に対して、（i）亜鉛華 5 質量部、（ii）酸化マグネシウム 4 質量部、（iii）ワックス（OZO ACE 0017、日本精蠟（株）製）2 質量部、（iv）老化防止剤（ANTIGENE 6C、住友化学（株）製）3 質量部、（v）ステアリン酸コバルト 2 質量部、（vi）硫黄 1 質量部、（vii）加硫促進剤（NS）2 質量部がさらに含有されている。

40

【0053】

<ゴム組成物の評価方法>

（1）難燃性（炎消失時間）

上記難燃性（炎消失時間）は、MSHA 規格（米国鉱山保安規格）ASTP5007 の難燃性（炎消失時間）評価に基づき評価した。なお、ゴムシートをモールドで 150℃にて 60 分間プレス加硫し、定められた寸法に切り出すことにより得られた評価サンプルの厚みは、3mm 厚にて実施した。

50

得られた評価結果を表 1～5 に示す。ここで、炎消失時間は、数値が小さい方が難燃性が良好である。

なお、評価基準は、以下の通りである。

◎：0 秒以上 10 秒以下

○：10 秒超 30 秒以下

△：30 秒超 60 秒以下

×：60 秒超

【0054】

(2) 耐引裂性 (引裂強力)

J I S K 6252 に従って、トラウザ形試験片の加硫ゴムサンプルを打ち抜き、くぼみ中央に 40 ± 5 mm の切れ込みを入れたサンプルを、引っ張り試験によって 100 mm / 分の引張速度で引き裂き、耐引裂性 (引裂強力) を測定した。比較例 1 の値を 100 とした指数で表示し、指数が大きいほど引裂強力が高く、耐引裂性に優れることを示す。なお、110 以上であることを合格基準とする。

【0055】

(3) 初期伸び (初期 Eb (%))

上記初期伸び (初期 Eb (%)) は、J I S K 6251 に従い、3 号形ダンベル形状により測定したものであり、試験片が切断したときの切断時伸び (e l o n g a t i o n a t b r e a k) をもとの長さに対する比率 (%) で表したものである。

得られた測定結果を表 1～5 に示す。ここで、初期伸び (初期 Eb (%)) は、数値が大きい方が柔軟性 (耐クラック性) を向上させることができている良好である。なお、300 % 以上であることを合格基準とする。

【0056】

【表 1】

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1
ゴム成分	クロロプレンゴム (CR) * 1	70	70	70	70
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR) * 2	30	30	30	30
フィラー	FEFカーボンブラック * 3	50	—	—	—
	FTカーボンブラック * 4	—	50	—	—
	HAFカーボンブラック * 5	—	—	50	—
	ISAFカーボンブラック * 6	—	—	—	50
	シリカ * 7	10	10	10	10
可塑剤	スピンドルオイル * 8	5	5	5	5
	アロマオイル * 9	10	10	10	10
評価	炎消失時間 (評価結果)	○	○	○	○
	炎消失時間 (秒数)	18	22	19	20
	引裂強力 (指数)	100	92	101	120
	初期Eb (%)	370	350	360	360

【0057】

【表 2】

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4
ゴム成分	クロロプレンゴム (CR) * 1	70	70	70	70	70	70	70
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR) * 2	30	30	30	30	30	30	30
フィラー	FEFカーボンブラック * 3	10	20	30	40	50	60	70
	FTカーボンブラック * 4	—	—	—	—	—	—	—
	HAFカーボンブラック * 5	—	—	—	—	—	—	—
	ISAFカーボンブラック * 6	40	30	20	10	10	10	10
	シリカ * 7	10	10	10	10	10	10	10
可塑剤	スピンドルオイル * 8	5	5	5	5	5	5	5
	アロマオイル * 9	10	10	10	10	10	10	10
評価	炎消失時間 (評価結果)	○	○	○	○	○	◎	◎
	炎消失時間 (秒数)	16	18	17	15	11	5	4
	引裂強力 (指数)	118	118	115	112	112	112	112
	初期Eb (%)	370	350	360	360	350	320	270

【 0 0 5 8 】

【表 3】

		実施例8	比較例5	実施例9	実施例10	比較例6
ゴム成分	クロロプレンゴム (CR) * 1	70	70	70	70	70
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR) * 2	30	30	30	30	30
フィラー	FEFカーボンブラック * 3	—	—	—	—	—
	FTカーボンブラック * 4	—	—	—	—	—
	HAFカーボンブラック * 5	—	—	—	—	—
	ISAFカーボンブラック * 6	40	30	60	70	80
	シリカ * 7	10	10	10	10	10
可塑剤	スピンドルオイル * 8	5	5	5	5	5
	アロマオイル * 9	10	10	10	10	10
評価	炎消失時間(評価結果)	○	×	○	◎	◎
	炎消失時間(秒数)	29	97	13	3	2
	引裂強力(指数)	120	118	121	123	122
	初期Eb(%)	360	360	340	310	260

10

【 0 0 5 9 】

【表 4】

		比較例7	比較例8	比較例9	実施例11	実施例12	実施例13
ゴム成分	クロロプレンゴム (CR) * 1	60	60	60	60	70	70
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR) * 2	40	40	40	40	30	30
フィラー	FEFカーボンブラック * 3	50	—	—	—	—	—
	FTカーボンブラック * 4	—	50	—	—	30	—
	HAFカーボンブラック * 5	—	—	50	—	—	30
	ISAFカーボンブラック * 6	—	—	—	50	20	20
	シリカ * 7	10	10	10	10	10	10
可塑剤	スピンドルオイル * 8	5	5	5	5	5	5
	アロマオイル * 9	10	10	10	10	10	10
評価	炎消失時間(評価結果)	△	△	△	△	○	○
	炎消失時間(秒数)	35	40	32	35	20	16
	引裂強力(指数)	100	90	101	120	113	118
	初期Eb(%)	370	350	360	360	360	370

20

【 0 0 6 0 】

【表 5】

		実施例14	実施例15	実施例1	実施例11	比較例10	比較例11	実施例16	比較例12
ゴム成分	クロロプレンゴム (CR) * 1	100	80	70	60	55	70	70	70
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR) * 2	0	20	30	40	45	30	30	30
フィラー	FEFカーボンブラック * 3	—	—	—	—	—	—	—	—
	FTカーボンブラック * 4	—	—	—	—	—	—	—	—
	HAFカーボンブラック * 5	—	—	—	—	—	—	—	—
	ISAFカーボンブラック * 6	50	50	50	50	50	30	35	80
	シリカ * 7	10	10	10	10	10	10	10	10
可塑剤	スピンドルオイル * 8	5	5	5	5	5	5	5	5
	アロマオイル * 9	10	10	10	10	10	10	10	10
評価	炎消失時間(評価結果)	◎	◎	○	△	×	×	△	◎
	炎消失時間(秒数)	0	2	15	35	160	105	50	2
	引裂強力(指数)	115	117	120	120	122	113	119	122
	初期Eb(%)	380	370	360	360	380	520	490	260

40

【 0 0 6 1 】

表 1 ～ 5 における * 1 ～ * 9 は以下を示す。

* 1 : クロロプレンゴム (CR) : 電気化学工業製、電化クロロプレン「M 4 0」

* 2 : スチレン-ブタジエンゴム (SBR) : JSR 製、「JSR 1 5 0 0」

* 3 : FEFカーボンブラック : 旭カーボン製、「旭 # 6 5」 : ヨウ素吸着量 4 3 m g / g、DBP 吸油量 1 2 1 m L / 1 0 0 g

* 4 : FTカーボンブラック : 旭カーボン製、「アサヒサーマル」 : ヨウ素吸着量 2 7 m g / g、DBP 吸油量 2 8 m L / 1 0 0 g

* 5 : HAFカーボンブラック : 旭カーボン製、「旭 # 7 0」 : ヨウ素吸着量 8 2 m g /

50

g、DBP吸油量102L/100g

*6：ISAFカーボンブラック：東海カーボン製、「シースト6」：ヨウ素吸着量120mg/g、DBP吸油量115mL/100g

*7：シリカ：東ソーシリカ製、「Nipsil AQ」

*8：スピンドルオイル：JX日鉱日石エネルギー製、「スーパーオイルY22」

*9：アロマオイル：出光興産製、「ダイアナプロセスオイルAH-58」

【0062】

表1～5より、ゴム成分100質量部中に、クロロプレンゴム（CR）を60質量部以上含み、ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラックが30質量部超80質量部未満配合されてなり、カーボンブラック中に、ヨウ素吸着量が100～160mg/gであり、DBP吸油量が70～180mL/100gである特定カーボンブラックを13質量%以上含む実施例1～16は、上記の要件を満たさない比較例1～12と比べて、難燃性を確保しつつ、耐引裂性及び柔軟性を両立することができることが分かる。

10

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明のホース用ゴム組成物は、例えば、炭鉱や鉱山で用いられる油圧ショベルの油圧ホースの中間ゴム層及び／又は外面ゴム層などに好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0064】

1：ホース、 10：内面ゴム層、 11, 13, 15, 17：中間ゴム層、 12, 14, 16, 18：補強層、 19：外面ゴム層

20

【図1】

