

(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
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



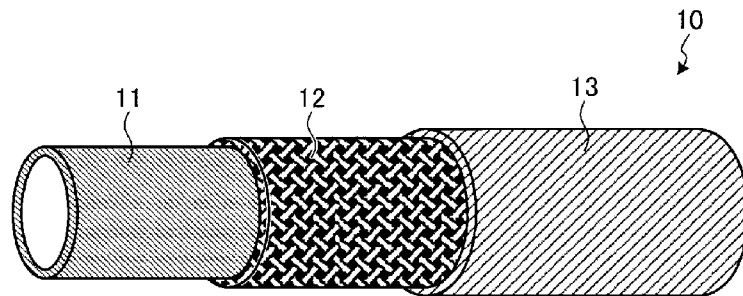
(10) 国際公開番号
WO 2014/007220 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 11/00 (2006.01) *F16L 11/04* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *F16L 11/10* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068059
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013)
- (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 2012-148583 2012 年 7 月 2 日(02.07.2012) 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 5 丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮本 知明 (MIYAMOTO, Tomoaki); 〒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). 篠田裕昭 (SHINODA, Yasuaki); 〒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: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, VULCANIZED RUBBER PRODUCT USING SAME, AND HOSE

(54) 発明の名称: ゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及びホース



(57) Abstract: Provided are: a rubber composition which has excellent durability in terms of the external environment; a vulcanized rubber product which uses the rubber composition; and a hose. A rubber composition of the present invention is characterized by containing (A) a rubber component, (B) a water repellent agent and (C) hydrotalcite. This rubber composition is also characterized in that: the rubber component (A) contains CR and/or SBR; the water repellent agent (B) contains an ultra high molecular weight polyethylene powder and one or more fatty acid amide compounds; the total content of the components of the water repellent agent (B) is from 2 parts by mass to 30 parts by mass (inclusive) relative to 100 parts by mass of the rubber component (A); and the content of the hydrotalcite (C) is from 2 parts by mass to 20 parts by mass (inclusive) relative to 100 parts by mass of the rubber component (A).

(57) 要約: 外部環境に対して優れた耐久性を有するゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及びホースを提供する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分(A)と、撥水剤(B)と、ハイドロタルサイト(C)とを含み、ゴム成分(A)は、CRとSBRとの何れか一方又は両方を含み、撥水剤(B)は、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の一種又は一種以上を含み、撥水剤(B)の各成分の合計の含有量はゴム成分(A)100質量部に対して2質量部以上30質量部以下であり、ハイドロタルサイト(C)の含有量はゴム成分(A)100質量部に対して2質量部以上20質量部以下であることを特徴とする。

WO 2014/007220 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : ゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及びホース 技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及びホースに関し、更に詳しくは、油圧ホースのような真鍮めっきワイヤー等の真鍮めっきされた補強層を有するホースにおいて、油圧ホースの真鍮めっきワイヤーの腐食を緩和することで、外部環境に対する耐久性を大幅に向上したゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及びホースに関する。

背景技術

[0002] 油圧ホースは、流体に対する耐侵食性を有するゴム内層と、ゴム内層の外周側に隣接して配置される表面が真鍮めっきされ、耐圧強度を向上させる補強層と、補強層の外周側に隣接して配置されるゴム外層とを有する。油圧ホースの外層ゴムには、耐油性、耐候性（特に耐オゾン性）が要求される。また、これらのホースは真鍮めっき（Cu-Zn合金）ワイヤー等の真鍮めっきされた補強層を有する場合が多いため、外層ゴムに適用されるゴム組成物には真鍮等の金属との加硫接着性も要求される。

[0003] そのため、従来より、油圧ホースの外層ゴムとして、一般的に、耐油性、耐候性および真鍮めっきワイヤーとの加硫接着性に優れる、クロロプレンゴム（CR）を主成分としたゴムが使用されている。

[0004] CRを主成分としたゴムを含むゴム組成物として、ゴム成分として少なくとも1，3-ブタジエン単量体単位を含むブタジエン系重合体と、CRとを含み、ゴム成分100重量部中に対してそれぞれ所定量配合されたホース外被用ゴム組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、CR以外に、耐油性、耐候性を向上させるゴム成分として、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム（EPDM）とアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）とをそれぞれ所定割合含むホース外被用ゴム組成物が提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。

[0006] また、塩害などの環境影響が大きい港湾地区等で油圧ホースなどが使用される場合、例えばホース外層と補強層との境界部分には封孔処理して雨水がホース外層の内部に浸入するのを抑制するようにしている（例えば、特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-121006号公報

特許文献2：特開2005-188607号公報

特許文献3：特許第4299881号公報

特許文献4：特開平8-75067号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ここで、港湾地区等に置かれている油圧ホースは、油圧を用いる重機などは海水のような塩水と接触するため、塩水に起因した塩害を受け易い。塩害の原因として、油圧ホース、油圧を用いる重機などが塩水を直接被ることが挙げられる。また、塩害の他の原因として、潮風に同伴して大気中に飛散している塩分が油圧ホース、油圧を用いる重機などの表面に付着して堆積した後、雨が降ることで油圧ホース、油圧を用いる重機などの表面に堆積した塩分が溶解して塩分を含む水となることが挙げられる。また、塩害の他の原因としては、降雨時には大気中に浮遊する塩分が雨と共に落下してくることが挙げられる。

[0009] ホース外層と補強層との境界部分を封孔処理しても海水のような塩水の浸入は長期間で抑制することは困難であった。そのため、塩水がホース外層ゴム表面に付着し、ホース外層ゴムの内部に浸入すると、塩素イオンが真鍮めっきワイヤーと反応して真鍮めっきワイヤーに腐食が発生する。真鍮めっきワイヤーに錆が発生すると、油圧ホースの強度が低下する。

[0010] また、油圧ホースの強度低下に伴ってバーストが生じるのを防止するため

、安全性を考慮してバーストが生じる前の段階で新しいホースと交換する必要がある。

[0011] このように、油圧ホースが港湾地区等のように塩害など外部環境の影響により劣化し易い場所においても耐油性を維持しつつ高い耐候性を有し、真鍮めっきワイヤーに対して優れた加硫接着性を有するゴム組成物の要求が高まっている。そのため、環境による影響が受けやすい外部環境に対して高い耐劣化性能（耐久性）を有するゴム組成物の出現が切望されている。

[0012] 本発明は、前記問題に鑑み、外部環境に対して優れた耐久性を有するゴム組成物それを用いた加硫ゴム製品及び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

[0013] 本発明者は、ゴム成分（Ａ）と、撥水剤（Ｂ）と、ハイドロタルサイト（Ｃ）とを含有するゴム組成物が、前記ゴム成分（Ａ）として、クロロプレンゴムとスチレンーブタジエンゴム、又はエチレンープロピレンー非共役ジエンゴムとアクリロニトリルーブタジエンゴムとスチレンーブタジエンゴムを用い、撥水剤（Ｂ）として、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の１種又はそれ以上を用い、ゴム成分（Ａ）、撥水剤（Ｂ）およびハイドロタルサイト（Ｃ）を各々所定量含むことで、耐油性、耐候性および真鍮に対する接着性に優れ、外部環境に対して優れた耐久性を有するゴム組成物を見出した。本発明は係る知見に基づいて完成されたものである。

[0014] 本発明は、次に示す（１）～（９）である。

（１） ゴム成分（Ａ）と、撥水剤（Ｂ）と、ハイドロタルサイト（Ｃ）とを含み、

前記ゴム成分（Ａ）は、クロロプレンゴムとスチレンーブタジエンゴムとの何れか一方又は両方を含み、

前記撥水剤（Ｂ）は、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の１種又はそれ以上を含み、

前記撥水剤（Ｂ）の各成分の合計の含有量は、前記ゴム成分（Ａ）１００質量部に対して２質量部以上３０質量部以下であり、

前記ハイドロタルサイト（C）の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上20質量部以下であることを特徴とするゴム組成物。

（2） ゴム成分（A）と、撥水剤（B）と、ハイドロタルサイト（C）とを含み、

前記ゴム成分（A）は、エチレンープロピレンー非共役ジエンゴムとアクリロニトリルーブタジエンゴムとスチレンーブタジエンゴムとを含み、

前記撥水剤（B）は、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の1種又はそれ以上含み、

前記ゴム成分（A）中のエチレンープロピレンー非共役ジエンゴムの含有量は20質量部以上35質量部以下であり、アクリロニトリルーブタジエンゴムの含有量は30質量部以上50質量部以下であり、スチレンーブタジエンゴムの含有量は25質量部以上50質量部以下であり、

前記撥水剤（B）の各成分の合計の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上30質量部以下であり、

前記ハイドロタルサイト（C）の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上20質量部以下であることを特徴とするゴム組成物。

（3） 前記ゴム成分（A）が、クロロプレンゴム及びスチレンーブタジエンゴムの両方を含む場合、

前記クロロプレンゴムの含有量は40質量部以上100質量部未満であり、前記スチレンーブタジエンゴムの含有量は0質量部を越え60質量部以下である上記（1）に記載のゴム組成物。

（4） ホース用ゴム組成物である上記（1）乃至（3）の何れか1つに記載のゴム組成物。

（5） 上記（1）乃至（4）の何れか1つに記載のゴム組成物を加硫して得られることを特徴とする加硫ゴム製品。

（6） 上記（1）乃至（4）の何れか1つに記載のゴム組成物を加硫して

得られるゴム層と、前記ゴム層に隣接する表面が真鍮めっきされた補強層とを有する上記（４）に記載の加硫ゴム製品。

（７） ホースである上記（５）又は（６）に記載の加硫ゴム製品。

（８） 油圧ホースである上記（５）又は（６）に記載の加硫ゴム製品。

（９） ゴム内層と、前記ゴム内層の外周側に隣接して配置される表面が真鍮めっきされた補強層と、前記補強層の外周側に隣接して配置されるゴム外層とを有するホースであって、

前記ゴム内層と前記ゴム外層との何れか一方又は両方が、上記（１）乃至（４）の何れか１つに記載のゴム組成物で構成されていることを特徴とするホース。

発明の効果

[0015] 本発明のゴム組成物によれば、外部環境に対して優れた耐久性を有することができる。

また、本発明の加硫ゴム製品及びホースは、本発明のゴム組成物をゴム成分として用いているため、外部環境に対して優れた耐久性を有するため、長期に渡り安定して使用することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、ホースの各層を切り欠いて示す斜視図である。

[図2]図２は、ホースの他の構成の一例の各層を切り欠いて示す斜視図である。

[図3]図３は、ゴム層の内部に真鍮めっきワイヤーを含むゴム／ワイヤー複合体のゴム層の一部を切り欠いて示す平面図である。

[図4]図４は、ゴム／ワイヤー複合体を塩水に浸漬した状態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、この発明について詳細に説明する。なお、下記の発明を実施するための形態（以下、実施形態という）により本発明が限定されるものではない。また、下記実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、

下記実施形態で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

[0018] <ゴム組成物>

本実施形態に係るゴム組成物（以下、「本実施形態の組成物」という。）は、ゴム成分（A）と、撥水剤（B）と、ハイドロタルサイト（C）とを含むゴム組成物である。

[0019] [ゴム成分（A）]

ゴム成分（A）は、クロロプレンゴム（CR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、エチレンープロピレンー非共役ジエンゴム（EPDM）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）からなる群から選択される少なくとも1種以上を含むものである。本実施形態では、ゴム成分（A）は、CRとSBRとの何れか一方又は両方を含むものであるか、EPDMとNBRとSBRとを含むものである。

[0020] ゴム成分（A）が、CRとSBRとの何れか一方を含んで構成される場合、CRおよびSBRの含有量は、特に限定されるものではない。ゴム成分（A）におけるCRの含有量は、40質量部以上100質量部未満であることが好ましい。CRの含有量が40質量部未満であると耐油性が不十分になる。また、CRの含有量は、耐油性と耐候性および耐摩耗性とを備える観点から、50質量部以上80質量部以下がより好ましく、60質量部以上70質量部以下が更に好ましい。

[0021] SBRは、スチレンとブタジエンとの共重合体であり、一般的なSBRを特に制限なく使用できる。ゴム成分（A）が、SBRのみ、またはCR以外の任意のゴムとSBRとを含んで構成される場合の場合は、真鍮との加硫接着性により優れるという観点から、SBRの含有量が60質量部以上100質量部未満であることが好ましい。

[0022] ゴム成分（A）が、CRとSBRとの両方を含むものである場合、ゴム成分（A）におけるSBRの含有量は、0質量部を越え60質量部以下であることが好ましい。SBRの含有量が60質量部を超えると耐油性および耐候性が不十分になる。また、SBRの含有量は、耐油性および耐候性に優れる

と共に真鍮との加硫接着性により優れるという観点から、ゴム成分（A）におけるSBRの含有量は、20質量部以上50質量部以下がより好ましく、20質量部以上40質量部以下が更に好ましい。

[0023] また、ゴム成分（A）が、EPDMとNBRとSBRとを含む場合、ゴム成分（A）におけるSBRの含有量は、25質量部以上50質量部以下である。SBRの含有量が20質量部未満であると真鍮との加硫接着性が不十分になり、50質量部を超えると耐油性および耐候性が不十分になる。また、SBRの含有量は、耐油性および耐候性に優れると共に、真鍮との加硫接着性により優れるという観点から、ゴム成分（A）におけるSBRの含有量は、30質量部以上40質量部以下が好ましく、35質量部以上40質量部以下がより好ましい。

[0024] EPDMは、エチレン、プロピレンおよびジエンの三元共重合体であり、一般的なEPDMを特に制限なく使用できる。

[0025] ゴム成分（A）が、EPDMとNBRとSBRとを含む場合、ゴム成分（A）におけるEPDMの含有量は、20質量部以上35質量部以下である。EPDMの含有量が20質量部未満であると耐候性が不十分になり、35質量部を超えると耐油性が不十分になる。また、耐油性と耐候性とを備える観点から、ゴム成分（A）におけるEPDMの含有量は、20質量部以上30質量部以下が好ましく、25質量部以上30質量部以下がより好ましい。

[0026] NBRは、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体であり、一般的なNBRを特に制限なく使用できる。NBRの平均結合アクリロニトリル量は、耐油性と耐寒性とを備える観点から、15質量%以上50質量%以下であるのが好ましく、20質量%以上45質量%であるのがより好ましい。

[0027] ゴム成分（A）が、EPDMとNBRとSBRとを含む場合、ゴム成分（A）におけるNBRの含有量は、30質量部以上50質量部以下である。NBRの含有量が30質量部未満であると耐油性が不十分になり、50質量部を超えると耐寒性が不十分になる。耐油性と耐寒性とを備えることができる観点から、ゴム成分（A）におけるNBRの含有量は、30質量部以上45

質量部以下が好ましく、35質量部以上45質量部以下がより好ましい。

[0028] ゴム成分(A)がCRとSBRとの何れか一方又は両方を含む場合、ゴム成分(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、CRおよびSBR以外のゴム(以下「他のゴム」という。)を含むことができる。このときの他のゴムとしては、例えば、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)、ブタジエンゴム(BR)、NBR、EPDM、ブチルゴム(IIR)およびそのハロゲン化物、水素化ニトリルゴム(HNBR)、アクリルゴム(ACM)、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)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVM)、アクリル酸エチル-アクリロニトリル共重合体(ANM)、アクリル酸エチル-エチレン共重合体(AEM)等が挙げられる。ゴム成分(A)における他のゴムの含有量は、30質量部以下が好ましく、0質量部がより好ましい。

[0029] また、ゴム成分(A)がEPDMとNBRとSBRとを含む場合、ゴム成分(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、EPDM、NBRおよびSBR以外のゴム(以下「他のゴム」という。)を含むことができる。このときの他のゴムとしては、例えば、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)、ブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム(IIR)およびそのハロゲン化物、水素化ニトリルゴム(HNBR)、アクリルゴム(ACM)、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)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVM)、アクリル酸エチル-アクリロニトリル共重合体(ANM)、アクリル酸エチル-エチレン共重合体(AEM)等が挙げられる。ゴム成分(A)における他のゴムの含有量は、30質量部以下が好ましく、0質量部

がより好ましい。

[0030] [撥水剤 (B)]

撥水剤は、加硫ゴム表面に移行し、集積して、ゴム組成物の表面張力を高くすることにより、良好な撥水性を有する表面層（撥水性膜）を形成する。このため、ゴム組成物に撥水剤 (B) を含めることで、本実施形態の組成物をホース用のゴム成分として用いた場合でも塩水はゴム表面に付着しにくく、ゴム内部に塩素イオンが侵入することを低減できる。

[0031] 撥水剤 (B) としては、例えば、超高分子量ポリエチレン (ultra high molecular weight polyethylene : UHMWPE) の粉末、脂肪酸アミド系化合物、ジメチルポリシロキサン、ジメチルトリメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジエンポリシロキサン等；エポキシ変性、カルボキシ変性、アルコール変性等の変性ポリシロキサン；ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。本実施形態においては、特に、撥水剤 (B) としては、超高分子量ポリエチレンの粉末、脂肪酸アミド系化合物であることが好ましい。なお、超高分子量ポリエチレンとは、粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンをいう。なお、脂肪酸アミド系化合物は、飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸とアミンとの反応生成物であり、その脂肪酸の炭素数（アミド基が2つ以上の場合はアミド基1つ当たりの炭素数）が10～22であるものが好適に使用することができ、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、エルシル酸アミド、ベヘン酸アミド、ラウリン酸アミド、メチレンービスステアリン酸アミド、エチレンービスステアリン酸アミド、エチレンービス

オレイン酸アミド、等が挙げられる。

[0032] 本実施形態の組成物において、撥水剤の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、2質量部以上30質量部以下であり、成形品である加硫ゴム製品の物性と撥水効果のバランスを考慮すると、好ましくは5質量部以上20質量部以下である。撥水剤の含有量が2質量部未満であると、撥水性が十分でなくなり、また、撥水剤の含有量が30質量部を超えると、ブルーム（表面にしみ出てくること）が酷く、外観不良となる。

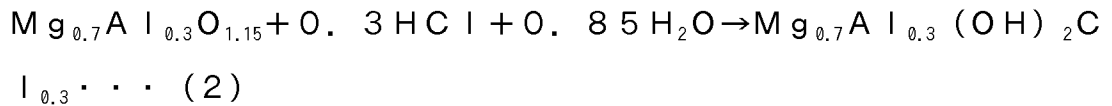
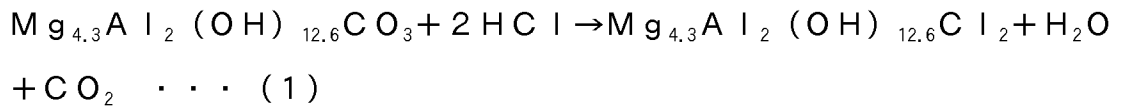
[0033] [ハイドロタルサイト（C）]

ハイドロタルサイト（C）は、ハロゲンキャッチャーとして用いることができる。ハロゲンキャッチャーとしては、ハイドロタルサイト（C）の他に、例えば、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。ハイドロタルサイト（C）などのハロゲンキャッチャーをホースを構成するゴム成分の最外層に用いた場合、ハイドロタルサイト（C）は、一度キャッチしたハロゲンを放出しにくく、環境に対する安全性に優れる。そのため、ホースを構成するゴム成分として撥水剤（B）、ハイドロタルサイト（C）を含む場合に、少量な塩水が、仮に撥水剤（B）でゴム組成物の表面に形成される撥水性を有する表面層（撥水性膜）を透過した場合でも、ハイドロタルサイト（C）は腐食反応の触媒である塩素イオンをキャッチすることによって、真鍮めっきワイヤーの腐食が進行するのを抑制することができる。

[0034] ハイドロタルサイト（C）は特に制限されない。ハイドロタルサイト（C）は天然物、合成物のいずれであってもよい。例えば、 $Mg_3ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \cdot wH_2O$ （ w は正の実数を表す。）、 $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3 \cdot wH_2O$ （但し、 x は1～10、 y は1～10、 w は正の実数を表す。）、 $Mg_xAl_y(OH)_{2x+3y-2}CO_3$ [但し、 x は1～10、 y は1～10を表す。例えば、 $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3$ （商品名：DHT-4A-2、協和化学工業社製）]、 $Mg_{1-x}Al_xO_{3.83x}$ （ $0.2 \leq x < 0.5$ 。例えば、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$ （商品名：KW-2200、協和化学工業社製））が挙げられる。

[0035] ハイドロタルサイトが酸（例えば、ハロゲンを含むもの。ここでは塩酸を

例として説明する。)と反応して、下記式(1)、(2)のように、ハロゲンをキャッチする。



[0036] ハイドロタルサイト(C)にキャッチされ反応生成物中に含まれるハロゲンは、反応生成物が450℃以上に加熱され分解されない限り反応生成物から放出されない。油圧ホースなどのホースの最高使用温度は180℃程度であり、港湾地区等で油圧ホースとしてこれらホースを構成するゴム成分に本実施形態の組成物を使用する場合、一度キャッチしたハロゲンは再放出されない利点がある。この点からもハイドロタルサイト(C)は、本実施形態の組成物に受酸剤として含むことが好ましい。

[0037] ハイドロタルサイト(C)はなかでも、ハロゲンキャッチ能力がより高いという観点から、ハイドロタルサイトが有するヒドロキシル基(OH基)の量が少ないもの、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3.83x}$ が好ましく、 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15}$ がより好ましい。化学構造中のOH基の量が少ないハイドロタルサイトは、例えば合成によって得られたハイドロタルサイトをより高温で焼成することによって製造することができる。

[0038] ハイドロタルサイトとして市販品を使用することができる。ハイドロタルサイトの市販品としては例えば、協和化学工業社製のDHTシリーズ(DHT-4A、DHT-4A-2：焼成処理はされているが後述するKWシリーズのKW-2200程は強熱されていない、DHT-4C)、同社製のKWシリーズ(DHTシリーズをより高温で焼成処理を行ったグレード、DHTシリーズよりハロゲンキャッチ能力が高い傾向にある。KW-2000、KW-2100、KW-2200)、堺化学工業社製STABACE HTシリーズが挙げられる。

[0039] ハイドロタルサイト(C)は天然物、合成物のいずれであってもよい。合

成物である場合その製造方法としては例えば従来公知のものが挙げられる。ハイドロタルサイト（C）は、表面処理がなされているハイドロタルサイト、表面処理がなされていないハイドロタルサイト（ハイドロタルサイトの表面が無処理であるもの）を使用することができる。ハイドロタルサイトを表面処理する際に使用される表面処理剤としては、例えば脂肪酸（高級脂肪酸を含む。）、脂肪酸エステルが挙げられる。ハイドロタルサイト（C）は、そのハロゲンキャッチ能力が高いという観点からは、表面処理がなされていないハイドロタルサイトであるのが好ましい。表面処理がなされていないハイドロタルサイトの市販品としては、例えば、KW-2200（協和化学工業社製）、DHT-4C（協和化学工業社製）が挙げられる。ハイドロタルサイト（C）は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0040] 本実施形態において、ハイドロタルサイト（C）の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、2質量部以上20質量部以下である。ハイドロタルサイト（C）の含有量が2質量部未満では、塩素イオンと反応する割合が少なくなる。ハイドロタルサイト（C）の含有量が20質量部を超えると、ゴム組成物の粘度が上昇して、ゴム加工性の低下を招く。ハイドロタルサイト（C）の含有量を上記範囲内とすることで、ホースを構成する最外層のゴム成分としてハイドロタルサイト（C）を含む場合、ホースの最外層の耐劣化性能に優れ、ホース内に含まれる補強層の真鍮めっきワイヤーの腐食を抑制することができる。また、ハイドロタルサイト（C）の含有量は、最外層の耐劣化性能により優れ、柔軟性（最外層およびホース全体の柔軟性）に優れるという観点から、ゴム成分（A）100質量部に対して、3質量部以上15質量部以下であるのが好ましく、5質量部以上15質量部以下であるのがより好ましい。

[0041] [加硫剤]

本実施形態の組成物は、更に、加硫剤を含有する。加硫剤としては、例えば、粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄等の

硫黄；ジモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド等の有機含硫黄化合物が挙げられる。加硫剤の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、0.1質量部以上5.0質量部以下であるのが好ましく、1.0質量部以上3.0質量部以下であるのがより好ましい。

[0042] また、本実施形態の組成物は、上記の加硫剤とともに、あるいは上記の加硫剤に換えて有機過酸化物を使用することができる。ここで、有機過酸化物は、ゴム架橋に一般に用いられるものであれば特に限定されないが、ゴム組成物中において加工時の温度で架橋反応が極度に進行しない有機過酸化物であるのが好ましく、分解温度（半減期が10時間になる温度）が80℃以上である有機過酸化物であるのがより好ましい。

[0043] 有機過酸化物としては、具体的には、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジー t -ブチルパーオキサイド、1,3-ビス（t-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、4,4'-ジ（t-ブチルパーオキシ）バレリック酸 n-ブチル、2,5-ジメチルー2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン等が挙げられる。

[0044] 本実施形態においては、有機過酸化物の含有量は、有機過酸化物の活性酸素量にもよるため特に限定されないが、ゴム成分（A）100質量部に対して、0.5質量部以上15質量部以下であり、1質量部以上15質量部以下であるのが好ましい。有機過酸化物の含有量が上記範囲内であると、得られる本発明のゴム組成物の架橋密度が適当になり、引張応力および切断時伸びも良好となる。

[0045] [加硫促進剤]

本実施形態の組成物は、更に、加硫促進剤を含有するのが好ましい。加硫促進剤としては、例えば、アルデヒド-アンモニア系加硫促進剤、アルデヒド-アミン系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、キサントゲン酸塩系加硫促進剤が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも

、スルフェンアミド系加硫促進剤が、ゴム成分（A）の共加硫特性が良く、ゴムの機械的強度が最も優れているという点から好ましい。

[0046] 上記スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類遅効性促進剤が挙げられる。

[0047] 加硫促進剤の含有量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、0.1質量部以上5.0質量部以下であるのが好ましく、1.0質量部以上3.0質量部以下であるのがより好ましい。

[0048] 本実施形態の組成物は、更に、カーボンブラックを含有するのが好ましい。カーボンブラックを含有すると、ゴムの引張強さ、耐摩耗性等のゴム性能に優れる。上記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラックが挙げられる。

[0049] ファーネスブラックとしては、例えば、SAF (Super Abrasion Furnace)、ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)、IISAF-HS (Intermediate ISAF-High Structure)、HAF (High Abrasion Furnace)、FEF (Fast Extruding Furnace)、GPF (General Purpose Furnace)、SRF (Semi-Reinforcing Furnace) が挙げられる。

[0050] サーマルブラックとしては、例えば、FT (Fine Thermal)、MT (Medium Thermal) が挙げられる。

[0051] カーボンブラックとしては、補強性、ゴム押出し加工性という点から、ISAF級カーボンブラック、HAF級カーボンブラック、FEF級カーボンブラック、GPF級カーボンブラック、SRF級カーボンブラックが好まし

く、F E F 級カーボンブラック、G P F 級カーボンブラック、S R F 級カーボンブラックがより好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0052] カーボンブラックの含有量は、ゴム成分（A）1 0 0 質量部に対して、2 0 質量部以上 1 5 0 質量部以下であるのが好ましく、4 0 質量部以上 9 0 質量部以下であるのがより好ましい。

[0053] 本実施形態のゴム組成物は、必要に応じて、補強剤、老化防止剤、加硫活性化剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤、分散剤、加工助剤、トリアジン誘導体、フェノール樹脂、レゾルシン、有機酸コバルト塩などの加硫接着剤の各種添加剤を配合することができる。

[0054] 本実施形態のゴム組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、上記加硫剤および加硫促進剤を除く各必須成分および任意成分を 3. 4 リットルのバンバリーミキサーで 5 分間混練し、1 6 0 °C に達したときに放出してマスターバッチとし、これに加硫剤および加硫促進剤を添加し、オープンロールで混練し、本発明のゴム組成物を得ることができる。更に、このゴム組成物を適当な条件下で加硫することにより本発明の加硫ゴム製品を得ることができる。

[0055] このように、本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分（A）と、撥水剤（B）と、ハイドロタルサイト（C）とを各々上述した特定の割合で含有することにより、耐油性および耐候性をバランス良く兼ね備えると共に真鍮に対する接着性にも優れ、外部環境に対して優れた耐久性を有することができる。そのため、本実施形態のゴム組成物を油圧ホースのゴム成分として用いた場合、外部環境に対して優れた耐久性を有するため、長期に渡り安定して使用することができる。

[0056] すなわち、本実施形態のゴム組成物を、表面が真鍮めっきされた補強層を内部に含むホースのゴム成分として用いた場合、撥水剤（B）によりゴム組成物の表面の疎水化を図ることで、ホース表面から塩水など水分がホース内部に浸入するのを抑制することができる。これにより、ゴム成分の劣化を抑

制できると共に、内部の真鍮めっきワイヤーに錆が生じるのを抑制することができるため、ホースの長寿命化を図る。そして、仮にホースの表面に亀裂等が生じ、表面から水分が浸入等する場合でもハイドロタルサイト（C）がハロゲンイオンをキャッチするため、補強層の真鍮めっきワイヤーがハロゲンイオンにより錆が生じるのを抑制することができる。

[0057] したがって、本実施形態のゴム組成物を油圧ホースを構成するゴム成分として用いた場合、ゴム成分は外部環境に対して優れた耐久性を有するため、油圧ホースの補強層の真鍮めっきワイヤーの腐食を抑制することが可能となり、ホースの耐久性は大幅に向上し、ホースを長期に渡り安定して使用することができる。

[0058] 本実施形態のゴム組成物は、上記のように優れた特性を有するため、ホース用ゴム組成物として好適に使用できる。

[0059] また、本発明のゴム組成物は、耐油性および耐候性が要求される分野に使用されるゴム／金属複合製品のゴム材料として有用である。特に、真鍮めっきされた耐圧補強鋼線層を有する油圧ホースの外層ゴム、および、真鍮めっきされた耐圧補強鋼線層の層間に用いる中間ゴムに好適に使用できる。

[0060] <加硫ゴム製品>

次に、本発明の加硫ゴム製品について説明する。本実施形態の加硫ゴム製品は、上述した本実施形態のゴム組成物を加硫して得られるものであれば特に限定されないが、本実施形態のゴム組成物を加硫して得られるゴム層と、上記ゴム層に隣接する表面が真鍮めっきされた補強層とを有する加硫ゴム製品が好適に挙げられる。

[0061] 本実施形態の加硫ゴム製品としては、具体的には、例えば、ホース、コンベヤベルト、防舷材、マリンホース、タイヤが挙げられ、好ましくはホースであり、より好ましくは、パワーショベルやブルドーザー等の建設機械、耕耘機やトラクター等の農業機械、その他油圧ジャッキ、油圧パンチャー、油圧プレス、油圧ベンダーなどの産業機器等の油圧で駆動する機械に使用され、ホース内に充填された作動油の圧力により駆動力を伝える油圧ホースであ

る。

[0062] [ホース]

本実施形態のホースの好適な実施態様の一例を図1を用いて説明する。図1は、ホースの各層を切り欠いて示す斜視図である。図1に示すように、本実施形態のホース10は、ゴム内層11と、補強層12と、ゴム外層13とをこの順に積層して有するものである。

[0063] (ゴム層(ゴム内層11、ゴム外層13))

ゴム層は、上記補強層に隣接する層であり、本実施形態のホース10は、ゴム内層11およびゴム外層13を有するものである。本実施形態においては、上記ゴム層のうちゴム内層11とゴム外層13との何れか一方又は両方の層が、本実施形態のゴム組成物を用いて形成するものであり、ホース10の耐油性と耐候性とをバランス良く兼ね備えると共に真鍮に対する接着性にも優れ、外部環境に対して優れた耐久性を有する観点から、少なくともゴム外層13を本実施形態のゴム組成物を用いて形成することが好ましい。

[0064] 本実施形態の組成物以外でゴム内層11に用いられるゴム組成物としては、耐油性、耐薬品性、加工性等の観点から適宜好適なゴム組成物を選択し、構成する。原料ゴムとしては、NBR、SBR、アクリルゴム、ヒドリンゴム、エチレン-アクリル酸エステル系共重合ゴム(特にAEM)、水素化アクリロニトリル-ブタジエン系共重合ゴムなどの合成ゴムの群から選ばれる少なくとも1種のゴムを主成分とするゴム組成物が挙げられる。さらには、必要に応じて、熱可塑性樹脂との混合物や熱可塑性エラストマーであってもよい。ゴム内層11に用いられるゴム組成物は、ホースの耐久性に優れる点から、加硫後の100%モジュラス(M_{100})が4MPa以上であることが好ましく、5MPa以上20MPa以下であることがより好ましい。なお、本明細書において、100%モジュラスは、JIS K6251-2004に準じて測定された値を示す。

[0065] ゴム外層13に用いられるゴム組成物としては、本実施形態のゴム組成物を用いるのが好ましいが、耐油性、耐候性、ゴム層と補強層との接着性など

外部環境に対して優れた耐久性を有する等の観点から適宜好適なゴム組成物を選択し、構成することもできる。

- [0066] 本実施形態のゴム組成物以外のゴム組成物に用いられる原料ゴムとしては、ブチル系共重合ゴム、エチレンープロピレン系共重合ゴム、EPDM、NBR、SBR、アクリルゴム、NR、BR、エチレンーアクリル酸エステル系共重合ゴム（特にAEM）、水素化NBR、ヒドリンゴム等の合成ゴムの群から選ばれる少なくとも1種のゴムを主成分とするゴム組成物が挙げられる。さらには、必要に応じて、熱可塑性樹脂との混合物や熱可塑性エラストマーであってもよい。
- [0067] ゴム外層13は、補強層12の外周側に隣接して設けられる層である。ゴム外層13に用いられるゴム組成物は、ホース10の耐久性に優れる点から、加硫後の100%モジュラス（ M_{100} ）が2MPa以上であることが好ましく、3MPa以上15MPa以下であることがより好ましい。
- [0068] また、ゴム外層13に用いられるゴム組成物は、JIS K6264-2-2005のアクロン摩耗試験（A法）に準じて、試験片と摩耗輪との傾角15度、摩耗輪に掛けた荷重27N、試験片の回転速度毎分75±5回の条件で測定した、摩耗輪1000回転当たりの摩耗容積が0.2cm³以下であることが好ましい。
- [0069] また、ゴム外層13に用いられるゴム組成物は、JIS K6258-2003の浸漬試験（IRM903、80℃、72時間浸漬）において、膨張率（VC）は100%以下であることが好ましい。
- [0070] また、本実施形態のホース10においては、ゴム内層11の厚みは、1.0mm以上4.0mm以下であるのが好ましく、1.5mm以上1.8mm以下であるのがより好ましい。同様に、上記ゴム外層13の厚みは、0.5mm以上2.5mm以下であるのが好ましく、0.8mm以上1.5mm以下であるのがより好ましい。
- [0071] また、ゴム内層11は、本実施形態では、1層としているが、これに限定されるものではなく、例えば、最内層（内面樹脂層）とゴム層との2層構造

としてもよい。

[0072] (補強層)

補強層 1 2 は、ゴム内層 1 1 の外周側に隣接して配置される表面が真鍮めっきされた層である。補強層 1 2 は、ゴム内層 1 1 の外側に、強度保持の観点から設けられる。本実施形態においては、補強層 1 2 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。補強層 1 2 を 2 層以上設けてもよい。補強層 1 2 を 2 層以上有する場合、補強層間のゴム中間層に用いられるゴム組成物としては、例えば、NBR、NR、SBR、BR、EPDM、エチレン-アクリル酸エステル系共重合ゴム（特に AEM）等の合成ゴムの群から選ばれる少なくとも 1 種のゴムを主成分とするゴム組成物が挙げられる。さらには、必要に応じて、熱可塑性樹脂との混合物や熱可塑性エラストマーであってもよい。

[0073] 補強層 1 2 を形成する材料は、特に限定されないが、例えば、硬鋼線（例えば、真鍮めっき（Cu-Zn 合金）ワイヤー、亜鉛めっきワイヤー等）等の金属材料が好適に挙げられる。補強層 1 2 としては、真鍮めっきされているものが本実施形態のゴム組成物との接着性に優れる点から好ましい。

[0074] 上記ゴム層および補強層 1 2 を有する本実施形態のホース 1 0 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。本実施形態のホース 1 0 の製造方法の一例について説明する。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）の外側にゴム内層 1 1 用のゴム組成物を押出成形してマンドレルを被覆し、ゴム内層（内管ゴム）1 1 を形成する（内管押出工程）。次に、内管押出工程で形成したゴム内層 1 1 の外側に、所定本数の真鍮めっきワイヤーを編み上げて補強層 1 2 を形成し（編上げ工程）、補強層 1 2 の外側に本実施形態の組成物を押出成形して、ゴム外層（外被ゴム）1 3 を形成する（外被押出工程）。更に、外被押出工程で形成したゴム外層 1 3 の外側を適宜な樹脂で被覆し（樹脂モールド被覆工程）、これを所定の条件（例えば、温度が 140℃以上 190℃以下、加熱時間が 30 分以上 180 分以下）でプレス加硫、蒸気加硫、オープン加硫（熱気加硫）

または温水加硫することにより加硫接着する（加硫工程）。加硫後、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、ゴム内層 11 とゴム外層 13 との間に補強層 12 を有する油圧ホースを製造する。

- [0075] なお、本実施形態のホース 10 は、上記のように内側からゴム内層 11、補強層 12 及びゴム外層 13 を順次積層した 3 層構造としているが、更に強度等が必要な場合は、本実施形態のホース 10 は、上記補強層 12 を複数層設けると共に、各補強層 12 同士の上にゴム中間層（中間ゴム）を設けるようにしてもよい。本実施形態のホース 10 は、例えば、図 2 に示すように、ゴム内層 11 と、第 1 の補強層 12-1 と、ゴム中間層 15 と、第 2 の補強層 12-2 と、ゴム外層 13 とを内側からこの順で有する 5 層構造とすることもできる。本実施形態のホース 10 の構造はホースの要求特性等に応じて補強層 12 の数を適宜調整するようにすればよい。
- [0076] このとき、ゴム中間層 15 に用いられるゴム組成物としては、本実施形態のゴム組成物が好ましい。ゴム中間層 15 に用いられるゴム組成物は、例えば加硫後の 100%モジュラス (M_{100}) が 2 MPa 以上であることが好ましい。
- [0077] 本実施形態のホース 10 は、本実施形態のゴム組成物を用いてゴム層（ゴム内層 11、ゴム外層 13）を形成することにより、外部から塩水など水分がホース 10 内部に浸入することを抑制できるので、真鍮めっきワイヤーに錆が発生し、腐食が進行するのを抑制することができる。そのため、本実施形態のホース 10 は、耐油性および耐候性に優れ、補強層 12 に対しても接着性を維持することができる。そのため、本実施形態のホース 10 は、外部環境に対して優れた耐久性を有するため、長期に渡り安定して使用することができる。
- [0078] また、港湾地区等に置かれている油圧ホースなどのように、海水のような塩水に起因した塩害を受け易い。塩害の原因としては、塩水を直接被ったり、潮風に同伴して大気中に飛散している塩分がホース表面に付着した後、雨

が降ることでホース表面に付着した塩分が溶解して塩分を含む水となってホース表面に接触したり、降雨時に大気中に浮遊する塩分が雨と共に落下してホース表面に付着して接触したりすることで生じる。本実施形態のホース 10 は、上述のように、耐油性および耐候性に優れ、補強層 12 に対しても接着性を維持することができることから、油圧ホースなどのように、海水のような塩水に起因した塩害を受け易いホースとして用いた場合でも信頼性の高い油圧ホースを提供することができる。

実施例

[0079] 以下、本実施形態の組成物を実施例により具体的に説明する。ただし、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0080] <実施例 1-1 ~ 1-3、比較例 1-1 ~ 1-8>

実施例 1-1 ~ 1-3、比較例 1-1 ~ 1-8

は、ゴム成分 (A) として CR と SBR とを含むものを用いたものである。下記表 1 に示す各成分を下記表 1 に示す割合 (質量部) で配合し、ゴム組成物を調製した。具体的には、まず、下記表 1 に示す成分のうち硫黄と加硫促進剤を除く成分をバンバリーミキサー (3.4 リットル) で 5 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硫黄と加硫促進剤を添加して、オープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られた各ゴム組成物について、以下に示す方法により、ゴム組成物から得られるゴムの押出し加工特性、外観を評価した。また、ゴム組成物を用いて得られるゴム/ワイヤー複合体の耐食性を評価した。各々の実施例、比較例における各成分の添加量 (質量部) とその結果を表 1 に示す。

[0081] (ゴム/ワイヤー複合体の作製)

各ゴム組成物の未加硫ゴムシートの上に真鍮めっき (Cu-Zn 合金) ワイヤーを含めた後、148℃で 45 分間熱プレス加硫して、図 3 に示すように、ゴム層 21 の内部に真鍮めっきワイヤー 22 を含む加硫物 (ゴム/ワイヤー複合体 23 : 50 mm 幅 × 150 mm 長 × 5 mm 厚) を作製した。

(耐食試験用塩水の作製)

平均海水塩分濃度は35%であるため、1リットル(1000ミリリットル)の蒸留水に35グラムの精製食塩を混ぜて調整した。

[0082] [物性の評価]

得られた各ゴム組成物を用いて得られるゴムの押出し加工特性と外観を評価した。また、ゴム／ワイヤー複合体23の耐食性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0083] (耐食性)

得られたゴム／ワイヤー複合体23を試験槽内に設置した後、試験槽内を100℃に設定し、72時間加熱し、熱老化した後、試験槽から取り出して、室温まで放冷した。その後、図4に示すように、ゴム／ワイヤー複合体23を容器25内の塩水26に所定期間(40℃、7日～28日間)浸漬した。その後、ゴム／ワイヤー複合体23を塩水26から取り出した。その後、ゴム／ワイヤー複合体23のゴム層21を引き剥がし、ワイヤーの錆の有無を目視で観察した。観察結果は下記の判定基準により評価した。観察結果を表1に示す。ワイヤーに錆が見られない場合には、耐食性が良好であると言える。

判定基準

「○」：ワイヤーに錆が無い

「△」：ワイヤーに錆が少量、点在

「×」：ワイヤーに錆が大量に点在

[0084] (押出し加工特性)

得られた未加硫ゴムを押出機に入れて押出し加工し、成形のし易さを下記の判定基準により評価した。結果を表1に示す。ゴム加工し易かった場合には、押出し加工特性が良好であると言える。

判定基準

「○」：加工し易かった

「×」：加工し難かった

[0085] (外観)

押出し加工後のゴムの表面状態を目視で観察し、下記の判断基準により評価した。観察結果を表 1 に示す。ゴム表面に亀裂や形状が歪んでいる等の異常がない場合には、外観が良好であると言える。

「○」：成形体に亀裂や形状が歪んでいた等の異常がない

「×」：成形体に亀裂や形状が歪んでいた等の異常が認められる

[0086]

[表1]

(表1)

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5	比較例 1-6	比較例 1-7	比較例 1-8
ゴム成分 (A)											
SBR	50	0	20	40	40	40	40	20	40	40	40
CR	50	100	80	60	60	60	60	80	60	60	60
FEF級カーボンブラック	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
酸化マグネシウム	3	3	3	4	4	4	4	3	3	3	3
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
パラフィンワックスサニタール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
パラフィンワックスサンノック	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オゾン老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
撥水剤(B)1	10	0	10	0	10	0	0	12	1	15	10
撥水剤(B)2	0	8	5	0	0	5	0	5	0	20	5
脂肪酸アミド系化合物	10	12	10	0	0	0	10	0	1	10	25
ハイドロタルサイト(C)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ナフテンオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アロマトイル	11	11	11	25	11	25	25	11	11	11	11
硫黄	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
加硫促進剤1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
加硫促進剤2	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
0日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7日	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○
14日	○	○	○	×	△	△	○	○	×	○	○
21日	○	○	○	×	×	×	△	△	×	○	○
28日	○	○	○	×	×	×	×	×	×	○	○
押出し加工特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0087] 上記表1中の各成分は、以下のとおりである。

- ・SBR:「Nipol 1502」、日本ゼオン社製、乳化重合SBR、結合スチレン含有量 23.5質量%、ムーニー粘度ML1+4 (100℃) 5

2

- ・CR：「デンカクロロpren S-41」、電気化学工業社製、ムーニー粘度ML1+4（100℃）48
- ・FEF級カーボンブラック：「HTC#100」、新日化カーボン社製
- ・酸化マグネシウム（MgO）：「キョーワマグ150」、協和化学工業社製
- ・酸化亜鉛（ZnO）：酸化亜鉛3種、正同化学工業社製
- ・ステアリン酸：「工業用ステアリン酸N」、千葉脂肪酸社製
- ・パラフィンワックスサンタイトR：精工化学社製
- ・パラフィンワックスサンノック：大内新興化学工業社製
- ・オゾン劣化防止剤：オゾンノン6C、精工化学社製
- ・撥水剤（B）1：UHMWPE粉末（商品名「ミペロンXM-200」、粘度平均分子量200万、平均粒径：30μm、三井化学社製）
- ・撥水剤（B）2：脂肪酸アミド系化合物（商品名「アーモスリップCPパウダー」、ライオン・アクゾ社製）
- ・ハイドロタルサイト（C）：「DHT-4A」、協和化学工業社製
- ・ナフテンオイル：コウモレックスH22、富士興産社製
- ・アロマオイル：A-OMIX、三共油化工業社製
- ・硫黄：細井化学工業社製
- ・加硫促進剤1（テトラメチルチウラムモノスルフィド）：ノクセラーTS、大内新興化学工業社製
- ・加硫促進剤2（ジフェニルグアニジン）：ノクセラーD、大内新興化学工業社製

[0088] 表1に示す結果から明らかなように、撥水剤（B）とハイドロタルサイト（C）の両方を含まないか、少なくとも一方を含まないゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23（比較例1-1～1-5）は、耐食性が十分ではなかった。また、撥水剤（B）とハイドロタルサイト（C）の両方を含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23（比較例

1-6～1-8)でも、撥水剤(B)とハイドロタルサイト(C)の少なくとも一方の含有量が多すぎるか少なすぎる場合には、耐食性、押出し加工特性、外観のいずれかが十分ではなかった。すなわち、撥水剤(B)とハイドロタルサイト(C)の両方の含有量が少ないゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23(比較例1-6)では、耐食性が十分ではなかった。また、撥水剤(B)を多く含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23(比較例1-7)では、耐食性はあったが、ゴム外観は不十分であった。また、ハイドロタルサイト(C)を多く含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23(比較例1-8)では、耐食性はあったが、ゴム加工性は不十分であった。

[0089] 一方、撥水剤(B)とハイドロタルサイト(C)の両方を所定量含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体23(実施例1-1～1-3)は、耐食性、押出し加工特性、外観のいずれも優れていた。

[0090] よって、ゴム成分(A)と、撥水剤(B)と、ハイドロタルサイト(C)とを含み、各々上述した特定の割合で含有するゴム組成物を用いた加硫物は、耐候性が高く、真鍮に対する接着性も維持でき、外部環境に対して優れた耐久性を有することが確認された。これは、ゴム層21の表面から塩水26が浸入するのが抑制できたことで、ゴム層21内部の真鍮めっきワイヤー22に錆が発生するのを抑制できたことによるものといえる。

[0091] <実施例2-1～2-3、比較例2-1～2-8>

実施例2-1～2-3、比較例2-1～2-8は、ゴム成分(A)としてEPDMとNBRとSBRとを含むものを用いたものである。各ゴム組成物の作製方法は、上述の「実施例1-1～1-3、比較例1-1～1-8」において説明したのと同様である。各々の実施例、比較例における各成分の添加量(質量部)とその結果を表2に示す。

[0092] (ゴム／ワイヤー複合体の作製)

各ゴム組成物を用いて作製するゴム／ワイヤー複合体の作製方法は、上述の「実施例1-1～1-3、比較例1-1～1-8」において説明したのと

同様である。

[0093] [物性の評価]

得られた各ゴム組成物を用いて得られるゴムの加工性と外観、ゴム／ワイヤー複合体 2 3 の耐食性を上述の「実施例 1－1～1－3、比較例 1－1～1－8」と同様、耐食性、加工性、外観を評価した。

[0094] (加工性)

上述の「実施例 1－1～1－3、比較例 1－1～1－8」と同様にして行った。結果を表 2 に示す。

[0095] (外観)

上述の「実施例 1－1～1－3、比較例 1－1～1－8」と同様にして行った。結果を表 2 に示す。

[0096]

[表2]

(表2)		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6	比較例 2-7	比較例 2-8
ゴム成分 (A)	SBR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	NBR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	EPDM	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ISAF級カーボンブラック		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
パラフィンワックスサンタイトR		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
パラフィンワックスサンノック		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オゾン老化防止剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
撥水剤(B)1 UHMWPE粉末		10	0	10	0	10	0	0	12	1	15	10
撥水剤(B)2 脂肪酸アミド系化合物		0	8	5	0	0	5	0	5	0	20	5
ハイドロタルサイト(C)		10	12	10	0	0	0	10	0	1	10	25
可塑剤DOA		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アロマオイル		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
硫黄		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤3		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
スコッチ防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
耐食性	0日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	7日	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○
	14日	○	○	○	×	△	△	○	○	×	○	○
	21日	○	○	○	×	×	×	△	△	×	○	○
	28日	○	○	○	×	×	×	×	×	×	○	○
押出し加工特性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0097] 上記表2中の各成分は、以下のとおりである。

・ SBR : N i p o l 1 5 0 2、日本ゼオン社製、乳化重合SBR、結合ス

チレン含有量 23.5 質量%、ムーニー粘度 ML1+4 (100℃) 52

・ NBR : Perbunan 2845 F、ランクセス社製、アクリロニトリル含有量 28 質量%、ムーニー粘度 ML1+4 (100℃) 45

・ EPDM : EPT 4070、三井化学社製、エチレン含有量 54 質量%、エチリデンノルボルネン含有量 9 質量%、ムーニー粘度 ML1+4 (125℃) 47

・ ISAF 級カーボンブラック : ショウブラック N220、昭和キャボット社製

・ 酸化亜鉛 : 酸化亜鉛 3 種、正同化学工業社製

・ ステアリン酸 : 「工業用ステアリン酸 N」、千葉脂肪酸社製

・ パラフィンワックスサンタイト R : 精工化学社製

・ パラフィンワックスサンノック : 大内新興化学工業社製

・ オゾン劣化防止剤 : オゾンノン 6 C、精工化学社製

・ 撥水剤 (B) 1 : UHMWPE 粉末 (商品名「ミペロン XM-200」、粘度平均分子量 200 万、平均粒径 : 30 μ m、三井化学社製)

・ 撥水剤 (B) 2 : 脂肪酸アミド系化合物 (商品名「アーモスリップ CPパウダー」、ライオン・アクゾ社製)

・ ハイドロタルサイト (C) : DHT-4 A、協和化学工業社製

・ 可塑剤 DOA : DIACIZER DOA、三菱化成ビニル社製

・ アロマオイル : A-OMIX、三共油化工業社製

・ 硫黄 : 細井化学工業社製

・ 加硫促進剤 3 (N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド) : ノクセラー NS-P、大内新興化学工業社製

・ スコーチ防止剤 : N-シクロヘキシルチオフタルイミド、FLEXSYS 社製

[0098] 表 2 に示す結果から明らかなように、撥水剤 (B) とハイドロタルサイト (C) の両方を含まないか、少なくとも一方を含まないゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体 23 (比較例 2-1 ~ 2-5) は、耐食性

が十分ではなかった。また、撥水剤（Ｂ）とハイドロタルサイト（Ｃ）の両方を含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体２３（比較例２－６～２－８）でも、撥水剤（Ｂ）とハイドロタルサイト（Ｃ）の少なくとも一方の含有量が多すぎるか少なすぎる場合には、耐食性、押出し加工特性、外観のいずれかが十分ではなかった。すなわち、撥水剤（Ｂ）とハイドロタルサイト（Ｃ）の両方の含有量が少ないゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体２３（比較例２－６）では、耐食性が十分ではなかった。また、撥水剤（Ｂ）を多く含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体２３（比較例２－７）では、耐食性はあったが、ゴム外観は不十分であった。また、ハイドロタルサイト（Ｃ）を多く含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体２３（比較例２－８）では、耐食性はあったが、押出し加工特性は不十分であった。

[0099] 一方、撥水剤（Ｂ）とハイドロタルサイト（Ｃ）の両方を所定量含むゴム組成物を用いて作製されたゴム／ワイヤー複合体２３（実施例２－１～２－３）は、耐食性、押出し加工特性、外観のいずれも優れていた。

[0100] よって、ゴム成分（Ａ）と、撥水剤（Ｂ）と、ハイドロタルサイト（Ｃ）とを含み、各々上述した特定の割合で含有するゴム組成物を用いた加硫物は、耐候性が高く、真鍮に対する接着性も維持でき、外部環境に対して優れた耐久性を有することが確認された。これは、ゴム層２１の表面から塩水２６が浸入するのが抑制できたことで、ゴム層２１内部の真鍮めっきワイヤー２２に錆が発生するのを抑制できたことによるものといえる。

符号の説明

- [0101] １０ ホース
１１ ゴム内層
１２ 補強層
１２－１ 第１の補強層
１２－２ 第２の補強層
１３ ゴム外層

- 1 5 ゴム中間層
- 2 1 ゴム層
- 2 2 真鍮めっきワイヤー
- 2 3 ゴム／ワイヤー複合体
- 2 5 容器
- 2 6 塩水

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分（A）と、撥水剤（B）と、ハイドロタルサイト（C）とを含み、
- 前記ゴム成分（A）は、クロロプレンゴムとスチレンーブタジエンゴムとの何れか一方又は両方を含み、
- 前記撥水剤（B）は、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の1種又はそれ以上含み、
- 前記撥水剤（B）の各成分の合計の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上30質量部以下であり、
- 前記ハイドロタルサイト（C）の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上20質量部以下であることを特徴とするゴム組成物。
- [請求項2] ゴム成分（A）と、撥水剤（B）と、ハイドロタルサイト（C）とを含み、
- 前記ゴム成分（A）は、エチレンープロピレンー非共役ジエンゴムとアクリロニトリルーブタジエンゴムとスチレンーブタジエンゴムとを含み、
- 前記撥水剤（B）は、超高分子量ポリエチレン粉末、脂肪酸アミド系化合物の1種又はそれ以上含み、
- 前記ゴム成分（A）中のエチレンープロピレンー非共役ジエンゴムの含有量は20質量部以上35質量部以下であり、アクリロニトリルーブタジエンゴムの含有量は30質量部以上50質量部以下であり、スチレンーブタジエンゴムの含有量は25質量部以上50質量部以下であり、
- 前記撥水剤（B）の各成分の合計の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上30質量部以下であり、
- 前記ハイドロタルサイト（C）の含有量は、前記ゴム成分（A）100質量部に対して2質量部以上20質量部以下であることを特徴と

するゴム組成物。

[請求項3] 前記ゴム成分（A）が、クロロプレンゴム及びスチレンーブタジエンゴムの両方を含む場合、

前記クロロプレンゴムの含有量は40質量部以上100質量部未満であり、前記スチレンーブタジエンゴムの含有量は0質量部を越え60質量部以下である請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項4] ホース用ゴム組成物である請求項1乃至3の何れか1つに記載のゴム組成物。

[請求項5] 請求項1乃至4の何れか1つに記載のゴム組成物を加硫して得られることを特徴とする加硫ゴム製品。

[請求項6] 請求項1乃至4の何れか1つに記載のゴム組成物を加硫して得られるゴム層と、前記ゴム層に隣接する表面が真鍮めっきされた補強層とを有する請求項4に記載の加硫ゴム製品。

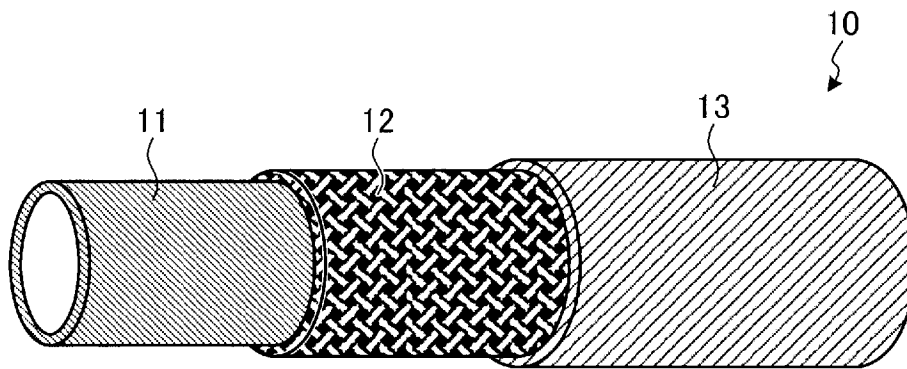
[請求項7] ホースである請求項5又は6に記載の加硫ゴム製品。

[請求項8] 油圧ホースである請求項5又は6に記載の加硫ゴム製品。

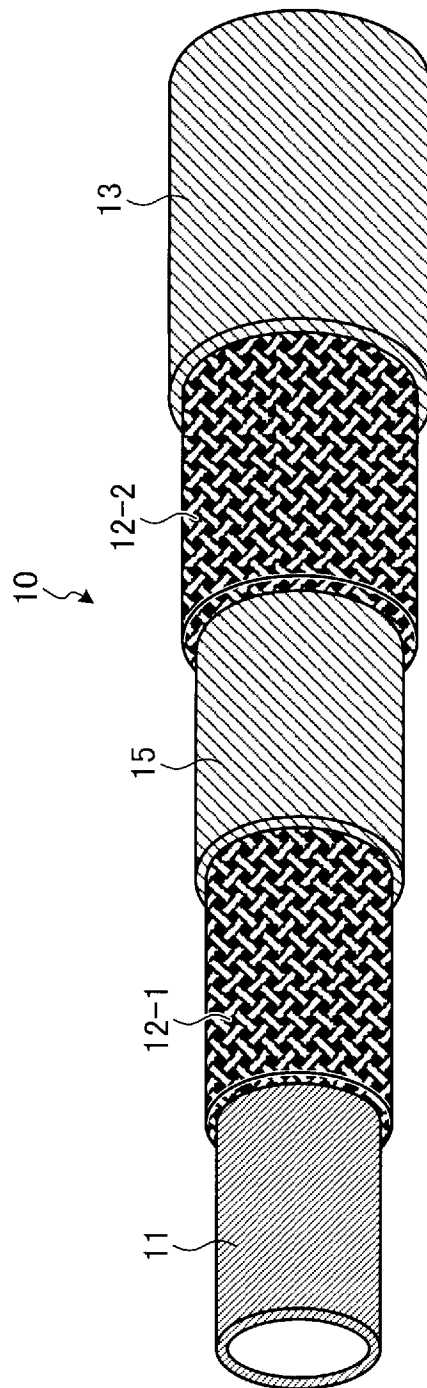
[請求項9] ゴム内層と、前記ゴム内層の外周側に隣接して配置される表面が真鍮めっきされた補強層と、前記補強層の外周側に隣接して配置されるゴム外層とを有するホースであって、

前記ゴム内層と前記ゴム外層との何れか一方又は両方が、請求項1乃至4の何れか1つに記載のゴム組成物で構成されていることを特徴とするホース。

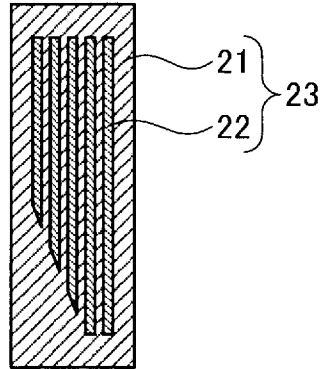
[図1]



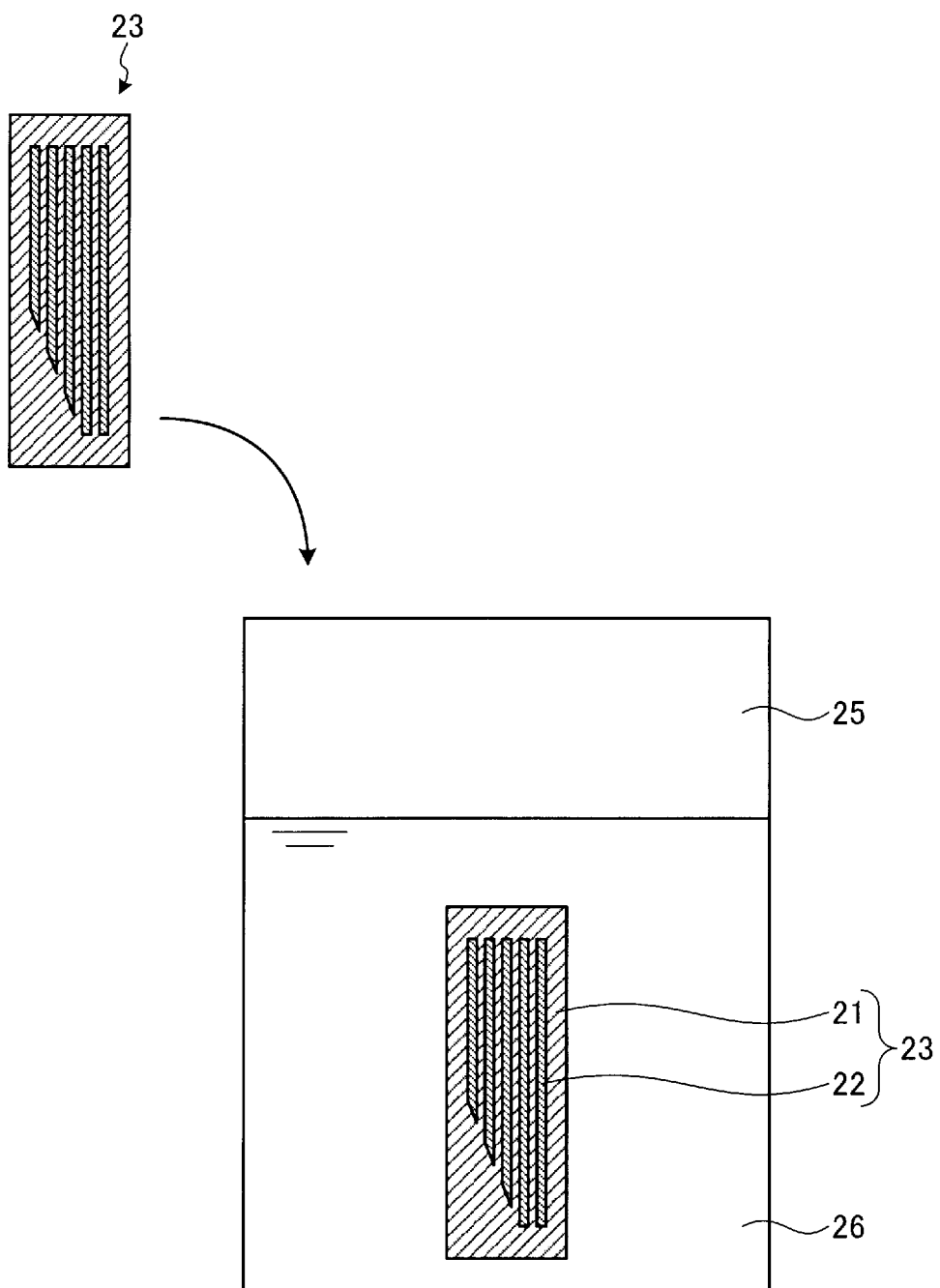
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L11/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, F16L11/04(2006.01)i, F16L11/10(2006.01)i, B32B1/08(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, F16L11/00-11/26, B32B1/00-33/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-191644 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 July 1990 (27.07.1990), claims; page 3, lower left column, lines 6 to 7; page 5, lower right column, lines 4 to 6 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 8 1-9
X Y	JP 2-84451 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 26 March 1990 (26.03.1990), claims; page 3, lower right column, lines 5 to 6; page 5, upper right column, lines 12 to 14 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 8 1-9
X Y	JP 7-68539 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; paragraphs [0008] to [0009]; example 1 (Family: none)	1, 5 1-9

☒ 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

"I" 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
24 September, 2013 (24.09.13)

Date of mailing of the international search report
15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-70358 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims; paragraphs [0007] to [0008]; example 1 (Family: none)	1, 5 1-9
Y	JP 2009-215674 A (Bridgestone Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0020], [0027] (Family: none)	1-9
Y	WO 2008/108198 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), claims & JP 4299881 B & US 2010/0104787 A1	2, 4-9
A	JP 2008-231248 A (SWCC Showa Cable Systems Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims (Family: none)	1-9
A	JP 8-143713 A (NOK Corp.), 04 June 1996 (04.06.1996), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2001-354005 A (Bridgestone Corp.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims & US 2001/0039986 A1 & EP 1145871 A2	1-9
A	WO 1999/29771 A1 (CECA S.A.), 17 June 1999 (17.06.1999), claims & FR 2772035 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L11/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i,
F16L11/04(2006.01)i, F16L11/10(2006.01)i, B32B1/08(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（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, F16L11/00-11/26, B32B1/00-33/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 2-191644 A（昭和電工株式会社）1990.07.27, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第6～7行, 第5頁右下欄第4～6行（ファミリーなし）	1, 4, 5, 7, 8 1-9
X Y	JP 2-84451 A（昭和電工株式会社）1990.03.26, 特許請求の範囲, 第 3頁右下欄第5～6行, 第5頁右上欄第12～14行（ファミリーなし）	1, 4, 5, 7, 8 1-9
X Y	JP 7-68539 A（旭化成工業株式会社）1995.03.14, 特許請求の範 囲, [0008]～[0009], [実施例1]（ファミリーなし）	1, 5 1-9

☒ 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

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
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）

前田 孝泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 4 5 6

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
X Y	JP 7-70358 A (旭化成工業株式会社) 1995. 03. 14, 特許請求の範囲, [0007]～[0008], [実施例1] (ファミリーなし)	1, 5 1-9
Y	JP 2009-215674 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 09. 24, 特許請求の範囲, [0020], [0027] (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 2008/108198 A1 (横浜ゴム株式会社) 2008. 09. 12, 請求の範囲 & JP 4299881 B & US 2010/0104787 A1	2, 4-9
A	JP 2008-231248 A (昭和電線ケーブルシステム株式会社) 2008. 10. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-143713 A (エヌオーケー株式会社) 1996. 06. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-354005 A (株式会社ブリヂストン) 2001. 12. 25, 特許請求の範囲 & US 2001/0039986 A1 & EP 1145871 A2	1-9
A	WO 1999/29771 A1 (CECA S. A.) 1999. 06. 17, 請求の範囲 & FR 2772035 A1	1-9