

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156517 A1

- (51) 国際特許分類:
F16L 11/04 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01) C08L 91/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) F16L 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055564
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 5 日(05.03.2014)
- (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 2013-064438 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 東海ゴム工業株式会社(TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 神戸 忍(KANBE Shinobu); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 永原 暖志(NAGAHARA Atsushi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 西田 広志(NISHIDA Hiroshi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP).

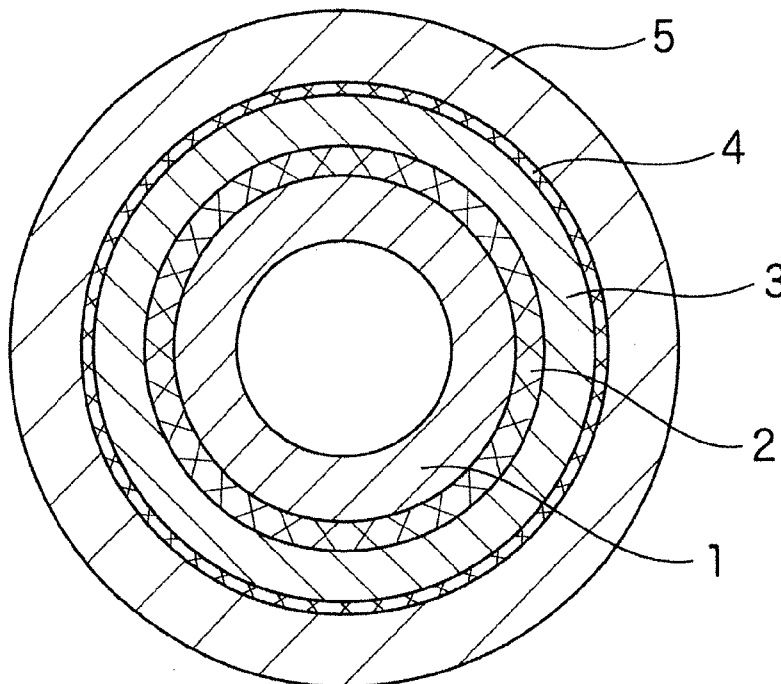
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 802 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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, 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))

(54) Title: HOSE

(54) 発明の名称: ホース



(57) Abstract: The present invention is a hose provided with an inner-surface rubber layer (1) and an outermost layer (5) provided with an intermediate rubber layer (3) interposed between the outermost layer (5) and the outer periphery of the inner-surface rubber layer (1), wherein the outermost layer (5) comprises a rubber composition (α), and a component (C) is unevenly distributed in a component (B). The rubber composition (α) comprises a non-halogen material, and consequently, the hose exhibits excellent bending-fatigue resistance and ozone resistance, in addition to of course having a reduced impact on the environment. (α) Containing the components (A)-(D), wherein: the content ratio ((A)/(B)) of the component (A) and the component (B), on a weight basis, is within the range of 75/25 to 25/75 ((A)/(B)); and the component (A) and the component (B) are in an immiscible state. (A) An ethylene-propylene-diene rubber. (B) A diene rubber which is not the component (A). (C) Carbon black for which the value obtained by subtracting the weight loss on heating from the volatile

matter content is 0.4 wt% or higher. (D) Process oil having an aniline point of 100°C or lower.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/156517 A1



本発明は、内面ゴム層 1 と、その外周に中間ゴム層 3 を介して設けられる最外層 5 とを備えたホースであって、上記最外層 5 が、下記ゴム組成物 (a) からなり、かつ下記 (C) 成分が (B) 成分中に偏在する。このように、ゴム組成物 (a) が非ハロゲン系材料からなるため、環境負荷物質の低減に対応したものであることはもちろん、耐屈曲疲労性および耐オゾン性に優れたホースである。(a) 下記の (A) ~ (D) 成分を含有するとともに、下記の (A) 成分と (B) 成分の含有割合 [(A) / (B)] が、重量基準で、(A) / (B) = 75 / 25 ~ 25 / 75 であり、かつ下記の (A) 成分と (B) 成分とが非相溶状態であるゴム組成物。(A) エチレン-プロピレン-ジエンゴム。(B) 上記 (A) 成分以外のジエン系ゴム。(C) 揮発分から加熱減量を減じた値が 0.4 重量%以上であるカーボンブラック。(D) アニリン点が 100℃以下であるプロセスオイル。

明 細 書

発明の名称：ホース

技術分野

[0001] 本発明は、自動車用の各種ゴムホース（例えば、オイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース等）や、建設機械（建機）あるいは鉱山（マイニング）機械向けの高圧油圧ゴムホース等として用いられるホースに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車用の各種ゴムホース（例えば、オイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース等）や、建機あるいはマイニング機械向けの高圧油圧ゴムホースに対する要求性能も段々と厳しくなっており、特に、最外層となるカバーゴム層においては、実使用環境での振動、脈動、屈曲等の激しい動きに対する耐久性（例えば、耐屈曲疲労性等）の他に、より高い耐オゾン性が求められている。このように、耐オゾン性の向上を図るために、従来では、例えば、クロロプレンゴム（ＣＲ）、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）、エピクロロヒドリン系ゴム〔ＥＣＯ（ＧＥＣＯを含む）〕、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）とポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）の混合物等のハロゲン系材料を用いてカバーゴム層を形成することが行なわれている。しかしながら、上記ハロゲン系材料は、耐屈曲疲労性に関していずれの材料も充分満足のいくものではなく、さらにＣＲやＮＢＲとＰＶＣの混合物に関しては耐オゾン性に関しても満足のいくものではなかった。しかも、最近では、各種工業製品等において環境負荷物質の削減が要請されており、この環境負荷物質削減の観点から、上記カバーゴム層成形材料として、非ハロゲン系材料を用いることが求められている。

[0003] 上記カバーゴム層成形材料において、非ハロゲン系材料としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、エチレンプロピレンジエンゴ

ム（EPDM）、アクリルゴム（ACM）等の非ハロゲン系材料があげられる。そして、非ハロゲン系材料を用いたゴム組成物の一例として、例えば、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴム組成物に、特定量の固体のジエン系ゴムおよび硫黄を添加してなる未加硫ゴムを加硫してなる高硬度ゴム組成物があげられる（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2773194号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記高硬度ゴム組成物は、本来、高硬度で、かつ滑らかな押出表面を付与することを目的とするものであり、上記各種ホースの最外層となるカバーゴム層形成材料用途における要求特性とは全く相違するものであり、上記要求特性に関して何ら言及されていないことから明らかなように上記要求特性を満足するものではない。一方、非ハロゲン系材料である上記SBRは耐屈曲疲労性に関してはある程度満足 of いく物性が得られるが、耐オゾン性に関して充分満足 of いくものではなく、逆にEPDMは耐オゾン性に関してはある程度満足 of いく物性が得られるが、耐屈曲疲労性に関して充分満足 of いくものではなかった。さらに、上記ACMは高コストであるとともに、その成形時には2次加硫を必要とし加工コストの面でも他の材料と比較して高コストにならざるを得ないという問題を有している。このように、従来の材料では、要求される、非ハロゲン系であって、優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性の全てに満足 of いくものが得られていないのが実情である。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、非ハロゲン系材料からなり、かつ優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性を備えたホースの提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、非ハロゲン系材料からなり、耐屈曲疲労性および耐オゾン性の双方において優れたホースを得るため、その最外層となるカバーゴム層の形成材料を中心に鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、カバーゴム層成形材料として、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）とEPDM以外のジエン系ゴムとの非相溶系の混合ゴム材料を用いるとともに、上記ジエン系ゴム中に、補強剤となるカーボンブラックを偏在させることを想起した。そこで、本発明者らは、非相溶系の混合ゴム材料のうち、ジエン系ゴム部分にカーボンブラックを偏在させるための手法を様々な角度から試行した結果、ジエン系ゴム中に偏在させるカーボンブラックとして、揮発分から加熱減量を減じた値が特定値以上となるカーボンブラックを用いるとともに、その物性値の一つであるアニリン点が特定値以下となるプロセスオイルを用いると、ジエン系ゴム中にカーボンブラックを偏在させることが可能となり、耐オゾン性および耐屈曲疲労性の向上が実現することを突き止めた。すなわち、揮発分から加熱減量を減じた値が特定値以上となるカーボンブラックを用いるということは、極性基が多い、つまり一定以上の極性基を有するカーボンブラックを用いるということであり、この極性基が多いとジエン系ゴム中に偏在しやすくなる。また、アニリン点が低いほど極性が高いプロセスオイルであるといえることから、アニリン点が特定値以下の可塑剤を用いることは、つまり極性の高い可塑剤を用いるということであり、上記カーボンブラックの場合と同様、ジエン系ゴム中に偏在するため、両者の相互作用の結果、耐屈曲疲労性とともによりジエン系ゴムにおける耐オゾン性の向上が図られるようになり、所期の目的が達成されることを見出し本発明に到達した。

[0008] すなわち、本発明のホースは、管状の内層と、その外周に直接もしくは他の層を介して設けられる最外層とを備えたホースであって、上記最外層が、下記のゴム組成物（ α ）からなり、かつ下記の（C）成分が（B）成分中に偏在してなるという構成をとる。

（ α ）下記の（A）～（D）成分を含有するとともに、下記の（A）成分と

(B) 成分の含有割合 $[(A) / (B)]$ が、重量基準で、 $(A) / (B) = 75 / 25 \sim 25 / 75$ であり、かつ下記の (A) 成分と (B) 成分とが非相溶状態であるゴム組成物。

(A) エチレンープロピレンジエンゴム。

(B) 上記 (A) 成分以外のジエン系ゴム。

(C) 揮発分から加熱減量を減じた値が 0.4 重量%以上であるカーボンブラック。

(D) アニリン点が 100℃以下であるプロセスオイル。

発明の効果

[0009] このように、本発明のホースは、その最外層が、上記ゴム組成物 (α) からなり、かつ上記特定のカーボンブラック [(C) 成分] が上記ジエン系ゴム [(B) 成分] 中に偏在してなるものである。そのため、上記ゴム組成物 (α) が非ハロゲン系材料からなることから、環境負荷物質の低減に対応したものであることはもちろん、耐屈曲疲労性および耐オゾン性に優れたものである。このことから、特に、自動車用の各種ゴムホース（例えば、オイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース等）や、建機あるいはマイニング機械向けの高圧油圧ゴムホース等として優れた性能を発揮することができる。

[0010] そして、(B) 成分がスチレンーブタジエンゴム (SBR) であると、カーボンブラックが一層効果的に偏在し、より一層優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性が得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明のホースの一例を示す模式図である。

[図2]本発明の実施例2のゴム組成物を用いたサンプルのOsO₄染色後の走査透過型電子顕微鏡写真 (STEM: 観察条件30000倍) である。

発明を実施するための形態

[0012] つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

[0013] 本発明のホースは、管状の内層と、その外周に直接もしくは他の層を介し

て設けられる最外層（カバーゴム層）とを備えたホースである。そして、本発明のホースは、上記最外層（カバーゴム層）が、下記のゴム組成物（ α ）からなり、かつ下記の（C）成分が（B）成分中に偏在してなることを特徴とするものである。

（ α ）下記の（A）～（D）成分を含有するとともに、下記の（A）成分と（B）成分の含有割合〔（A）／（B）〕が、重量基準で、（A）／（B）＝75／25～25／75であり、かつ下記の（A）成分と（B）成分とが非相溶状態であるゴム組成物。

（A）エチレンープロピレンジエンゴム。

（B）上記（A）成分以外のジエン系ゴム。

（C）揮発分から加熱減量を減じた値が0.4重量%以上であるカーボンブラック。

（D）アニリン点が100℃以下であるプロセスオイル。

[0014] <ゴム組成物（ α ）：最外層（カバーゴム層）形成材料>

本発明のホースに用いられる上記ゴム組成物（ α ）は、エチレンープロピレンジエンゴム（EPDM）（A成分）と、上記A成分以外のジエン系ゴム（B成分）と、特定のカーボンブラック（C成分）と、特定のプロセスオイル（D成分）を用いて得られる。

[0015] 《EPDM（A成分）》

上記EPDM（A成分）のジエン成分としては、例えば、炭素数5～20のジエン系モノマーが好ましく、具体的には、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン（DCP）、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネン等があげられる。なお、EPDMのジエン成分の量が8～11重量%において、より高い耐屈曲疲労性が得られる。

[0016] 《ジエン系ゴム（B成分）》

上記ジエン系ゴム（B成分）は、上記E P D M（A成分）以外のジエン系ゴムであり、例えば、スチレンーブタジエンゴム（S B R）、天然ゴム（N R）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（N B R）、イソプレンゴム（I R）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。中でも、耐屈曲疲労性に優れるという点から、S B R、N Rを用いることが好ましく、特に好ましくはS B Rである。

[0017] そして、本発明においては、上記E P D M（A成分）とジエン系ゴム（B成分）とは、非相溶状態であり、両者の混合割合の設定に応じて、いずれか一方が海相で、他方が島相となる海－島構造を形成する。

[0018] 上記E P D M（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の混合割合〔（A）／（B）〕は、重量基準で、（A）／（B）＝75／25～25／75に設定する必要がある。より好ましくは（A）／（B）＝35／65～55／45である。上記E P D M（A成分）の割合が多すぎると耐屈曲疲労性に劣ることとなり、逆にジエン系ゴム（B成分）の割合が多すぎると耐オゾン性に劣ることとなる。

[0019] 《特定のカーボンプラック（C成分）》

上記特定のカーボンプラック（C成分）としては、揮発分から加熱減量を減じた値が0.4重量%以上となるカーボンプラックが用いられる。より好ましくは、揮発分から加熱減量を減じた値が0.6重量%以上である。揮発分から加熱減量を減じた値が少なすぎると、カーボンプラックを上記ジエン系ゴム（B成分）中に効果的に偏在させることが困難となる。なお、上記揮発分から加熱減量を減じた値は、1.4重量%以下が好ましい。1.4重量%を超えると、混練り加工性や成形加工性が悪化する傾向がある。ここで、上記揮発分とは、J I S K 6221に準拠して測定される値であり、例えば、950℃で7分間加熱して揮発する成分量（重量%）である。このように、カーボンプラックにおける上記揮発分とは、主にカーボンプラックに吸着してなる水分量とカーボンプラック表面の官能基（極性基）量の総和を

表すものである。また、上記加熱減量とは、J I S K 6 2 1 8 - 1 に準拠して測定される値であり、例えば、1 2 5 °C で 1 時間加熱して蒸発する水分量（重量％）である。このように、カーボンブラックにおける上記加熱減量とは、主にカーボンブラックに吸着してなる水分量を表すものである。従って、上記揮発分から加熱減量を減じた値とは、カーボンブラックの有する官能基量を意味するものであり、本発明ではその値が 0. 4 重量％以上であるということである。

[0020] 上記特定のカーボンブラック（C 成分）としては、揮発分から加熱減量を減じた値が 0. 4 重量％以上である、例えば、S A F 級，I S A F 級，H A F 級，M A F 級，F E F 級，G P F 級，S R F 級，F T 級，M T 級等の種々のグレードのカーボンブラックがあげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

[0021] そして、本発明においては、揮発分から加熱減量を減じた値が 0. 4 重量％以上となるカーボンブラックを用いることにより、上記非相溶状態である E P D M （A 成分）とジエン系ゴム（B 成分）のうち、ジエン系ゴム（B 成分）に偏在することとなるのである。このジエン系ゴム（B 成分）に特定のカーボンブラック（C 成分）が偏在してなる状態は、例えば、つぎのようにして確認することができる。まず、各成分を配合し混練してゴム組成物（ α ）を調製した後、所定の条件（例えば、1 5 0 °C で 3 0 分間）にてプレス加熱成形してサンプルシートを作製する。つぎに、このサンプルシートを薄片にした後、カーボンブラックの偏在状態を走査透過型電子顕微鏡にて観察することにより、ジエン系ゴム（B 成分）中にカーボンブラックが偏在し、E P D M （A 成分）中には殆どカーボンブラックが存在していないことを確認することができる。なお、ジエン系ゴム（B 成分）中にカーボンブラックがどの程度偏在しているか、すなわち、非相溶状態の E P D M （A 成分）とジエン系ゴム（B 成分）におけるカーボンブラックの分配率は、例えば、つぎのようにして測定することができる。上記のようにして作製したサンプルシートにおけるカーボンブラックの偏在状態を走査透過型電子顕微鏡にて観察

した際に、非相溶状態（海－島構造）であるジエン系ゴム（B成分）層とEPDM（A成分）層の各々の一定面積あたりに存在するカーボンブラック数を測定し、ジエン系ゴム層とEPDM層の各ゴム層におけるカーボンブラックの分配率〔ジエン系ゴム（B）／EPDM（A）〕を算出する。この測定によるカーボンブラックの分配率は、好ましくはジエン系ゴム（B）／EPDM（A）＝100／0～80／20の範囲であり、より好ましくは99／1～80／20、特に好ましくは98／2～82／18である。

[0022] 上記特定のカーボンブラック（C成分）の含有量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して、50～100重量部に設定することが好ましく、特に好ましくは60～85重量部である。上記特定のカーボンブラック（C成分）の含有量が少なすぎると、優れた耐屈曲疲労性を得ることが困難となる傾向がみられ、含有量が多すぎると、耐オゾン性と耐屈曲疲労性がともに悪化する傾向がみられる。

[0023] 《特定のプロセスオイル（D成分）》

上記特定のプロセスオイル（D成分）は、可塑剤としての作用を奏するものであり、アニリン点が100℃以下となるプロセスオイルが用いられる。特に好ましくはアニリン点が50℃以下となるプロセスオイルを用いることである。なお、上記アニリン点の下限は、通常、1℃である。ここで、上記アニリン点とは、JIS K 2256に準拠して得られる物性値であり、高分子材料との相溶性を示す指標の一つである。すなわち、アニリン点とは、等容量のアニリンと試料（本発明ではプロセスオイル）とが均一な溶液として存在する最低温度を示すものであり、このアニリン点が低いほど極性が高いことを意味する。従って、上記アニリン点が低いほど上記特定のカーボンブラック（C成分）との親和性が高いと言え、上記特定のカーボンブラック（C成分）が偏在する上記ジエン系ゴム（B成分）中に特定のプロセスオイル（D成分）も偏在することになると推測される。

[0024] このような特定のプロセスオイル（D成分）としては、例えば、上記アニリン点が100℃以下のアロマ系オイル、アニリン点100℃以下のナフテ

ン系オイル等の鉱物油があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。具体的には、新日本石油社製のコスモレックス200（アニリン点31℃）、コスモレックス300（アニリン点39℃）等、出光興産社製のダイアナプロセスAH-16（アニリン点21℃）、ダイアナプロセスNP-24（アニリン点75℃）、ダイアナプロセスNR-26（アニリン点73℃）、ダイアナプロセスNR-68（アニリン点80℃）、ダイアナプロセスNM-280（アニリン点90℃）等があげられる。

[0025] 上記特定のプロセスオイル（D成分）の含有量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して、10～45重量部に設定することが好ましく、特に好ましくは15～35重量部である。上記特定のプロセスオイル（D成分）の含有量が少なすぎると、耐オゾン性が悪化する傾向がみられ、含有量が多すぎると、耐屈曲疲労性が悪化する傾向がみられる。

[0026] 《他の添加剤》

本発明のホースに用いられる上記ゴム組成物には、上記A～D成分以外に、通常、硫黄等の加硫剤が用いられ、さらに、必要に応じて、カーボンブラック以外の充填材、老化防止剤、加硫促進剤、加硫助剤、加工助剤、着色剤等を適宜配合することができる。

[0027] 〈老化防止剤〉

上記老化防止剤としては、例えば、カルバメート系老化防止剤、フェニレンジアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、ワックス類等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。上記老化防止剤の配合量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して、通常、0.5～10重量部の範囲である。

[0028] 〈加硫促進剤〉

上記加硫促進剤としては、例えば、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、アルデヒドアンモニア系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド

アミン系、グアニジン系、チオウレア系等の加硫促進剤があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、架橋反応性に優れる点で、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましい。

[0029] 上記スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（NOBS）、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（CBS）、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾイルスルフェンアミド（BBS）、N、N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾイルスルフェンアミド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0030] また、上記加硫促進剤の配合量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して、0.5～7重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは1～3重量部の範囲である。

[0031] 〈加硫助剤〉

上記加硫助剤としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。上記加硫助剤の配合量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して、1～15重量部の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは、3～10重量部の範囲である。

[0032] 〈加工助剤〉

上記加工助剤としては、例えば、脂肪酸金属系、脂肪酸金属塩系、脂肪酸エステル系、等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0033] 上記加工助剤の含有量は、上記EPDM（A成分）とジエン系ゴム（B成分）の合計量100重量部に対して0.5～10重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは1～5重量部の範囲である。

[0034] 〈ゴム組成物（ α ）の作製〉

本発明のホースにおける、最外層（カバーゴム層）形成材料であるゴム組成物（ α ）は、例えば、上記A～C成分に加えて他の添加剤を必要に応じて

適宜に配合し、これらをニーダー、ロール、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練することにより、調製することができる。

[0035] 得られるゴム組成物 (α) は、上記 EPDM (A 成分) と上記ジエン系ゴム (B 成分) とが非相溶状態の海-島構造を形成し、かつ上記特定のカーボンブラック (C 成分) がその特性により上記ジエン系ゴム (B 成分) 中に偏在することとなる。なお、上記非相溶状態の海-島構造では、先に述べたように、上記 EPDM (A 成分) と上記ジエン系ゴム (B 成分) の混合割合において、混合割合の多いゴム成分が海層を形成し、混合割合の少ないゴム成分が島層を形成することとなる。

[0036] <ホース>

本発明のホースの一例として、例えば、図 1 に示すように、管状の内面ゴム層 1 の外周面に補強糸層 2 が形成され、その外周面に中間ゴム層 3 が形成され、その外周面にメッキワイヤーからなる補強層 4 が形成され、さらにその外周面に、前述のゴム組成物 (α) からなる最外層 (カバーゴム層) 5 が形成されたものがあげられる。油圧ホース内を流れる流体としては、例えば、作動油等の鉱物油が使用される。

[0037] なお、上記ホースにおいては、上記中間ゴム層 3 と補強層 4 とが交互に繰り返り積層してなる積層構造を有するが、中間ゴム層 3 と補強層 4 との積層構造は、上記図 1 に示した 1 層 (中間ゴム層 3 / 補強層 4) に限定されず、2 層 (中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4)、3 層 (中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4)、4 層 (中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4 / 中間ゴム層 3 / 補強層 4)、もしくは 5 層以上であっても差し支えない。

[0038] <内面ゴム層 1>

上記内面ゴム層 1 を形成するゴムとしては、耐油性に優れたゴムが好ましく、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム (HNBR)、アクリルゴム (ACM)、エチ

レンアクリレートゴム（AEM）、塩素化ポリエチレン（CM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、フッ素ゴム（FKM）等があげられるが、耐油性、強度、コストの点から、NBRが好ましい。

[0039] なお、上記内面ゴム層形成用のゴム組成物には、NBR等のゴム以外に、補強材（カーボンブラック等）、白色充填材、可塑剤、ステアリン酸、亜鉛華、加硫剤、加硫促進剤、加工助剤等を必要に応じて適宜配合しても差し支えない。

[0040] ＜補強糸層2＞

上記補強糸層2を形成する補強糸としては、例えば、ビニロン（ポリビニルアルコール）糸、ポリアミド（ナイロン）糸、アラミド糸、ポリエチレンテレフタレート（PET）糸等があげられる。これらのなかでも、高強度、高モジュラスの点から、ポリアミド糸が好ましい。

[0041] 上記補強糸の編み組み方法としては、例えば、スパイラル編み、ブレード編み等があげられる。

[0042] ＜中間ゴム層3＞

上記補強糸層2の外周に積層形成される中間ゴム層3の形成材料としては、例えば、NR、SBR、NBR、IR、ブタジエンゴム（BR）、EPDM等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐油性が重視される場合はNBRが、耐摩耗性が重視される場合は、SBR、NRが好ましい。

[0043] 上記中間ゴム層3用材料には、必要に応じ、充填材（カーボンブラック、シリカ等）、加硫剤、受酸剤、加硫促進剤、可塑剤、老化防止剤、加硫遅延剤、加工助剤、難燃剤、スコーチ防止剤、着色剤等を配合してもよい。

[0044] ＜補強層4＞

上記補強層4は、ホース全体の強度を補強するためにメッキワイヤーをブレード状、スパイラル状等に編み組してなる層である。なお、上記補強層4は、上述したように1層に限定されるものではなく、2層以上であっても差し支えない。

[0045] 上記メッキワイヤーにおけるメッキ処理としては、例えば、銅メッキ、亜鉛メッキ、黄銅（銅－亜鉛系合金）メッキ、ニッケルメッキ、錫メッキ、コバルトメッキ等があげられ、好ましくは黄銅メッキである。

[0046] 上記メッキワイヤーの直径は、通常、0.15～1.00mmの範囲、好ましくは0.20～0.80mmの範囲のものが用いられる。

[0047] <最外層（カバーゴム層）5>

上記補強層4の外周に形成される最外層（カバーゴム層）5形成材料としては、前述のゴム組成物（ α ）が用いられる。

[0048] 本発明のホースの一例である図1に示す構造のホース（高圧油圧ゴムホース）の場合、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、押出成形機を用いて、上記内面ゴム層形成用のゴム組成物をマンドレル上に押し出して内面ゴム層1を成形する。つぎに、この内面ゴム層1の外周面に、編組機を用いて、ポリアミド糸等の補強糸をブレード状に巻き付けて補強糸層2を形成する。続いて、中間ゴム層形成用のゴム組成物を、上記補強糸層2の外周面に押し出して中間ゴム層3を形成する。つぎに、この中間ゴム層3の外周面に、黄銅メッキワイヤーをスパイラル状に編み組して補強層4を形成する。その後、上記補強層4の外周面に、上記最外層（カバーゴム層）5形成用のゴム組成物（ α ）を押し出して最外層5を形成する。さらに、外周面にポリアミド製帆布をスパイラル状に巻き付ける。最後に、この積層体を、所定の条件（例えば、140～170℃×10～60分間）で加硫（スチーム加硫等）し、上記ポリアミド製帆布を除去することにより、前記図1に示したような、5層構造の高圧油圧ゴムホースを作製することができる。

[0049] 本発明のホースは、図1に示したような5層構造に限定されるものではなく、前述したように、中間ゴム層3と補強層4とを交互に2層以上積層した構造のものであっても差し支えない。

[0050] このようにして得られる本発明のホースにおいて、各層の厚み、内径等はその用途等に応じて適宜設定されるものである。例えば、建機あるいはマイニング機械向けの高圧油圧ゴムホース用途の場合、ホース内径は、通常、5

～85mmの範囲、好ましくは6～80mmの範囲であり、ホース外径は、通常、9～100mmの範囲、好ましくは10～85mmの範囲である。

[0051] また、内面ゴム層1の厚みは、通常、0.7～4.0mmの範囲、好ましくは1.0～3.0mmの範囲、中間ゴム層3の厚みは、0.1～0.5mmの範囲が好ましく、特に好ましくは0.2～0.4mmの範囲であり、最外層5の厚みは、通常、0.5～2.5mmの範囲、好ましくは0.8～2.0mmの範囲である。

[0052] 本発明のホースは、最外層（カバーゴム層）が優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性を備えるものであり、各種ホースに使用することができるが、例えば、自動車用の各種ゴムホース（例えば、オイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース等）や、建機あるいはマイニング機械向けの高圧油圧ゴムホース等として優れた性能を発揮することができる。

実施例

[0053] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0054] まず、実施例および比較例に先立ち、ホース最外層（カバーゴム層）の形成材料として、下記に示す各材料を準備した。

[0055] [SBR（B成分）]

SBR1500、JSR社製

[天然ゴム（NR）（B成分）]

RSS#3（w28350）

[0056] [EPDM（A成分）]

エスプレン505、住友化学社製

[0057] [ステアリン酸]

ルナックS30、花王社製

[0058] [酸化亜鉛]

酸化亜鉛2種、三井金属鉱山社製

[0059] [老化防止剤]

オゾノン 6 C、精工化学社製

[0060] [ワックス]

サントイト S、精工化学社製

[0061] [カーボンブラック c 1 (C 成分)]

旭 # 7 8、旭カーボン社製 I S A F 級カーボンブラック [加熱減量 (X) = 0. 4 %, 揮発分 (Y) = 1. 5 %, $Y - X = 1. 1 %$]

[カーボンブラック c 2 (C 成分)]

旭 # 7 0、旭カーボン社製 H A F 級カーボンブラック [加熱減量 (X) = 0. 3 %, 揮発分 (Y) = 1. 3 %, $Y - X = 1. 0 %$]

[カーボンブラック c 3 (C 成分)]

シースト S O、東海カーボン社製 F E F 級カーボンブラック [加熱減量 (X) = 0. 2 %, 揮発分 (Y) = 0. 8 %, $Y - X = 0. 6 %$]

[カーボンブラック c 4 (C 成分)]

旭 # 6 0、旭カーボン社製 F E F 級カーボンブラック [加熱減量 (X) = 0. 3 %, 揮発分 (Y) = 0. 7 %, $Y - X = 0. 4 %$]

[カーボンブラック c 5 (C 成分)] (比較例用)

旭 # 5 5、旭カーボン社製 G P F 級カーボンブラック [加熱減量 (X) = 0. 3 %, 揮発分 (Y) = 0. 6 %, $Y - X = 0. 3 %$]

[0062] [可塑剤 d 1 (D 成分)]

コウモレックス 3 0 0、新日本石油社製アロマ系プロセスオイル (アニリン点 3 9 °C)

[可塑剤 d 2 (D 成分)]

ダイアナプロセス NM-2 8 0、出光興産社製ナフテン系プロセスオイル (アニリン点 9 0 °C)

[可塑剤 d 3 (D 成分)] (比較例用)

ダイアナプロセス P S-4 3 0、出光興産社製パラフィン系プロセスオイル (アニリン点 1 3 3 °C)

[0063] [加硫促進剤]

サンセラーC Z、三新化学社製スルフェンアミド系促進剤

[0064] [架橋剤（硫黄）]

軽井沢精練所製

[0065] [実施例 1 ～ 8、比較例 1 ～ 4]

後記の表 1 および表 2 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、75 L ニーダーを用いて混練して、ホース最外層（カバーゴム層）形成用のゴム組成物を調製した。

[0066] このようにして得られたゴム組成物を用いて、下記の基準に従って各特性の評価を行なった。その結果を後記の表 1 および表 2 に併せて示した。

[0067] [各ゴム層におけるカーボンブラックの分配率]

上記ゴム組成物を用いて、これを厚み 2.4 mm のシート状にし、150 °C で 30 分間プレス加硫成形して、サンプルシート（125 mm × 125 mm × 厚み 2.0 mm）を作製した。つぎに、ミクロトームを用いて、得られたサンプルシートを薄片にした後、カーボンブラックの偏在状態を走査透過型電子顕微鏡（STEM：観察条件 30000 倍）にて観察した。そして、非相溶状態（海一島構造）であるジエン系ゴム層と EPDM 層の各々の一定面積あたりに存在するカーボンブラック数を測定し、その結果を、ジエン系ゴム層と EPDM 層の各ゴム層におけるカーボンブラックの分配率[ジエン系ゴム（B）／EPDM（A）]として表示した。

[0068] ちなみに、実施例 2 のゴム組成物を用い、上記条件にて作製したサンプルシートを、ミクロトームを用いて薄片にした後、四酸化オスミウム（OsO₄）にて染色して走査透過型電子顕微鏡（STEM：観察条件 30000 倍）により観察した。その電子顕微鏡写真を図 2 に示す。結果、ゴム組成物の加硫体は、SBR 層（黒）と EPDM 層（白）との非相溶状態に形成されており、黒色部分である SBR 層中にカーボンブラックが偏在し、白色部分である EPDM 層には殆どカーボンブラックが存在していないことがわかる。

[0069] [耐オゾン性]

上記ゴム組成物を用いて、これを厚み2.4 mmのシート状にし、150℃で30分間プレス加硫成形して、サンプルシート（125 mm×125 mm×厚み2.0 mm）を作製した。上記サンプルシートを用いてJIS K 6259に準拠して動的オゾン試験に供した。試験条件は、温度40℃、オゾン濃度50 ppm、伸張率0～20%とした。そして、上記条件での動的オゾン試験において240時間の経過時点で何ら問題の生じなかったものを合格とし、240時間経過前に亀裂の発生等問題が生じたものを不合格とした。

[0070]〔耐屈曲疲労性〕

上記と同様にしてサンプルシートを作製し、このサンプルシートを用いてJIS K 6260に準拠してデマチャー屈曲疲労試験に供した。試験条件は、温度23℃とした。そして、上記条件でのデマチャー屈曲疲労試験において50000回の経過時点で何ら問題の生じなかったものを合格とし、50000回経過前に亀裂の発生等問題が生じたものを不合格とした。

[0071]

[表1]

(部)

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SBR(B)	75	55	25	55	55	55	55	—
NR(B)	—	—	—	—	—	—	—	55
EPDM(A)	25	45	75	45	45	45	45	45
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5
老化防止剤	3	3	3	3	3	3	3	3
ワックス	3	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラックc1	—	—	—	80	—	—	—	—
カーボンブラックc2	80	80	80	—	—	—	80	80
カーボンブラックc3	—	—	—	—	80	—	—	—
カーボンブラックc4	—	—	—	—	—	80	—	—
カーボンブラックc5	—	—	—	—	—	—	—	—
可塑剤d1	25	25	25	25	25	25	—	25
可塑剤d2	—	—	—	—	—	—	25	—
可塑剤d3	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋剤(硫黄)	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラックの 分配率(%) [ジエン系ゴム(B) ／EPDM(A)]	95/5	95/5	95/5	98/2	85/15	82/18	88/12	95/5
耐オゾン性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐屈曲疲労性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0072]

[表2]

(部)

	比較例			
	1	2	3	4
SBR(B)	55	55	80	20
NR(B)	—	—	—	—
EPDM(A)	45	45	20	80
ステアリン酸	1	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5	5
老化防止剤	3	3	3	3
ワックス	3	3	3	3
カーボンブラックc1	—	—	—	—
カーボンブラックc2	—	80	80	80
カーボンブラックc3	—	—	—	—
カーボンブラックc4	—	—	—	—
カーボンブラックc5	80	—	—	—
可塑剤d1	25	—	25	25
可塑剤d2	—	—	—	—
可塑剤d3	—	25	—	—
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋剤(硫黄)	2	2	2	2
カーボンブラックの 分配率(%) [ジエン系ゴム(B) ／EPDM(A)]	65/35	60/40	95/5	95/5
耐オゾン性	不合格 * 1	不合格 * 3	不合格 * 5	合格
耐屈曲疲労性	不合格 * 2	不合格 * 4	合格	不合格 * 6

* 1 : 120時間後に亀裂が発生。

* 2 : 10000回後に亀裂が発生。

* 3 : 96時間後に亀裂が発生。

* 4 : 25000回後に亀裂が発生。

* 5 : 48時間後に亀裂が発生。

* 6 : 20000回後に亀裂が発生。

[0073] 上記各表の結果から、実施例品は、全ての評価試験において良好な結果が得られており、耐屈曲疲労性および耐オゾン性に優れたものであることがわ

かる。

[0074] これに対し、揮発分から加熱減量を減じた値が特定値を下回るカーボンブラックを用いた比較例 1 品、および、アニリン点が特定値を超える可塑剤を用いた比較例 2 品は、いずれも早い段階でサンプルシートに亀裂が発生しており、耐屈曲疲労性および耐オゾン性の双方において劣る結果となった。また、EPDMとSBRの混合割合が特定範囲を外れた設定となる比較例 3, 4 品は、耐屈曲疲労性および耐オゾン性のいずれか一方の評価において劣る結果となった。

[0075] [実施例 9, 10]

また、実施例 2 において、カーボンブラック c 2 の配合量を 55 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にしてゴム組成物を調製した（実施例 9）。さらに、実施例 2 において、可塑剤 d 1 の配合量を 10 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にしてゴム組成物を調製した（実施例 10）。得られた各ゴム組成物を上記と同様にして測定評価した結果、上記実施例品と略同等の優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性の評価結果が得られた。

[0076] なお、上記実施例にて用いた SBR に代えて NBR を用いた場合も、上記 SBR を用いた場合と略同等の優れた耐屈曲疲労性および耐オゾン性の評価結果が得られた。

[0077] つぎに、下記に示す各形成材料を調製して高圧油圧ゴムホースを作製した。

<内面ゴム層形成用のゴム組成物の調製>

NBR（日本ゼオン社製、ニポール DN202、AN 量：31）100 部に、亜鉛華（三井金属社製、酸化亜鉛 2 種）5 部、ステアリン酸（花王社製、ルナック S30）1 部、老化防止剤である N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン（精工化学社製、オゾノン 3C）2 部と、ジフェニルアセトンとアセトンの反応物（精工化学社製、ノンフレックス BA）2 部、FEF 級カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト SO）90 部、可塑剤（ADEKA 社製、アデカサイザー RS-107）15 部、加

硫剤（軽井沢精練所社製、硫黄）２部、加硫剤促進剤であるテトラメチルチウラムジスルフィド（三新化学社製、サンセラーＴＴ）１．５部と、Ｎ－シクロヘキシルー２－ベンゾチアジルスルフェンアミド（三新化学社製、サンセラーＣＺ）１．５部を配合し、これらを７５Ｌニーダーで混練りし、ロールで加硫剤を混合して、ＮＢＲ系ゴム組成物を調製した。

[0078] ＜中間ゴム層形成用のゴム組成物の調製＞

ＮＢＲ（日本ゼオン社製、ニポールＤＮ４０１、ＡＮ量：１８％）１００部に、亜鉛華（三井金属社製、酸化亜鉛２種）５部、ステアリン酸（花王社製、ルナックＳ３０）１部、老化防止剤であるジフェニルアセトンとアセトンの反応物（精工化学社製、ノンフレックスＢＡ）２部、ＦＥＦ級カーボンブラック（東海カーボン社製、シーストＳＯ）８０部、可塑剤（ＡＤＥＫＡ社製、アデカサイザーＲＳ－１０７）１５部、加硫剤（軽井沢精練所社製、硫黄）２部、加硫剤促進剤であるＮ－シクロヘキシルー２－ベンゾチアジルスルフェンアミド（三新化学社製、サンセラーＣＺ）１．５部を配合し、これらを７５Ｌニーダーで混練りし、ロールで加硫剤を混合して、ＮＢＲ系ゴム組成物を調製した。

[0079] ＜ホースの作製＞

まず、押出成形機を用いて、上記内面ゴム層形成用のＮＢＲ系ゴム組成物をマンドレル上に押し出して内面ゴム層を成形した。つぎに、この内面ゴム層の外周面に、編組機を用いて、補強糸（ポリアミド糸）をスパイラル状に巻き付けて補強糸層を形成した。続いて、上記中間ゴム形成層用のゴム組成物を、上記補強糸層の外周面に押し出し中間ゴム層（１）を形成した。つぎに、中間ゴム層（１）の外周面に、鉄製黄銅メッキワイヤー（直径０．４ｍｍ）をブレード状に編み組して補強層（１）を形成した。この作業を繰り返して、中間ゴム層（２）／補強層（２）／中間ゴム層（３）／補強層（３）／中間ゴム層（４）／補強層（４）を形成した。その後、上記補強層（４）の外周面に、上記実施例４に記載の最外層（カバーゴム層）形成用のゴム組成物（表１参照）を押し出して最外層（カバーゴム層）を形成した。さらに

、外周面にポリアミド製帆布をスパイラル状に巻き付けた。最後に、この積層体を、 $150^{\circ}\text{C} \times 60$ 分間スチーム加硫したのち、ポリアミド製帆布を除去して11層構造の高圧油圧ゴムホース（内径：19mm）を作製した。

[0080] 得られた高圧油圧ゴムホースは何ら問題のない良好なホースであった。

[0081] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明のホースの用途としては、例えば、自動車用の各種ゴムホース（例えば、オイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース等）や、建機、マイニング機械等の高圧油圧ゴムホース等に好ましく用いられる。

符号の説明

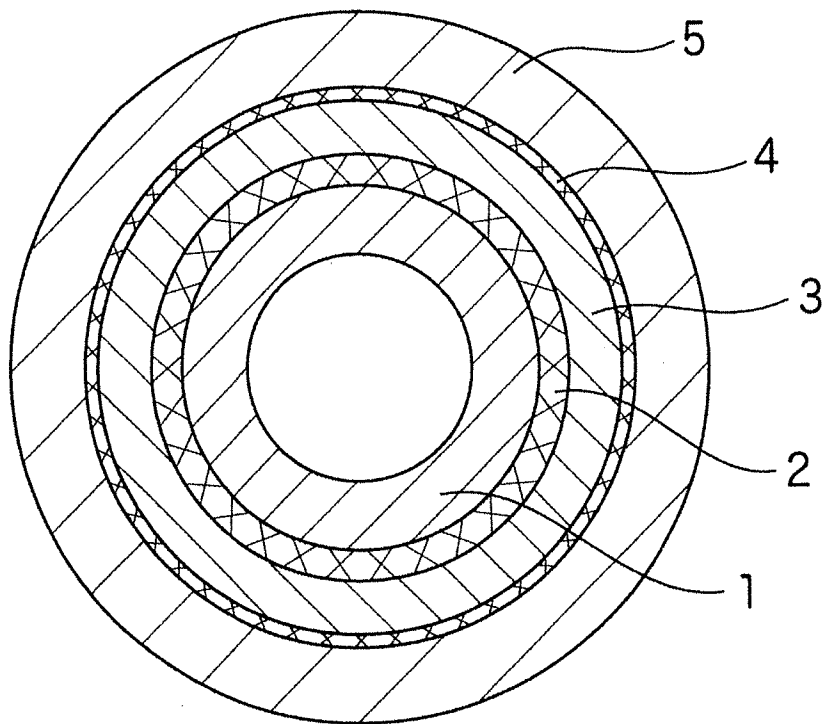
- [0083]
- 1 内面ゴム層
 - 2 補強糸層
 - 3 中間ゴム層
 - 4 補強層
 - 5 最外層（カバーゴム層）

請求の範囲

- [請求項1] 管状の内層と、その外周に直接もしくは他の層を介して設けられる最外層とを備えたホースであって、上記最外層が、下記のゴム組成物（ α ）からなり、かつ下記の（C）成分が（B）成分中に偏在してなることを特徴とするホース。
- （ α ）下記の（A）～（D）成分を含有するとともに、下記の（A）成分と（B）成分の含有割合 $[(A)/(B)]$ が、重量基準で、 $(A)/(B) = 75/25 \sim 25/75$ であり、かつ下記の（A）成分と（B）成分とが非相溶状態であるゴム組成物。
- （A）エチレンープロピレンジエンゴム。
- （B）上記（A）成分以外のジエン系ゴム。
- （C）揮発分から加熱減量を減じた値が0.4重量%以上であるカーボンプラック。
- （D）アニリン点が100℃以下であるプロセスオイル。
- [請求項2] 上記（B）成分が、スチレンーブタジエンゴム（SBR）である請求項1記載のホース。
- [請求項3] 上記（D）成分が、アニリン点100℃以下のアロマ系オイルおよびアニリン点100℃以下のナフテン系オイルの少なくとも一方である請求項1または2記載のホース。
- [請求項4] 上記（C）成分の含有量が、（A）成分と（B）成分の合計量100重量部に対して50～100重量部である請求項1～3のいずれか一項に記載のホース。
- [請求項5] 自動車用のオイルホース、燃料用ホース、エアホース、水系ホース、あるいは高圧油圧ゴムホースである請求項1～4のいずれか一項に記載のホース。
- [請求項6] 内面ゴム層の外周面に補強糸層、中間ゴム層、メッキワイヤーからなる補強層、カバーゴム層が順次形成されてなり、上記カバーゴム層が、上記ゴム組成物（ α ）からなり、かつ（C）成分が（B）成分中

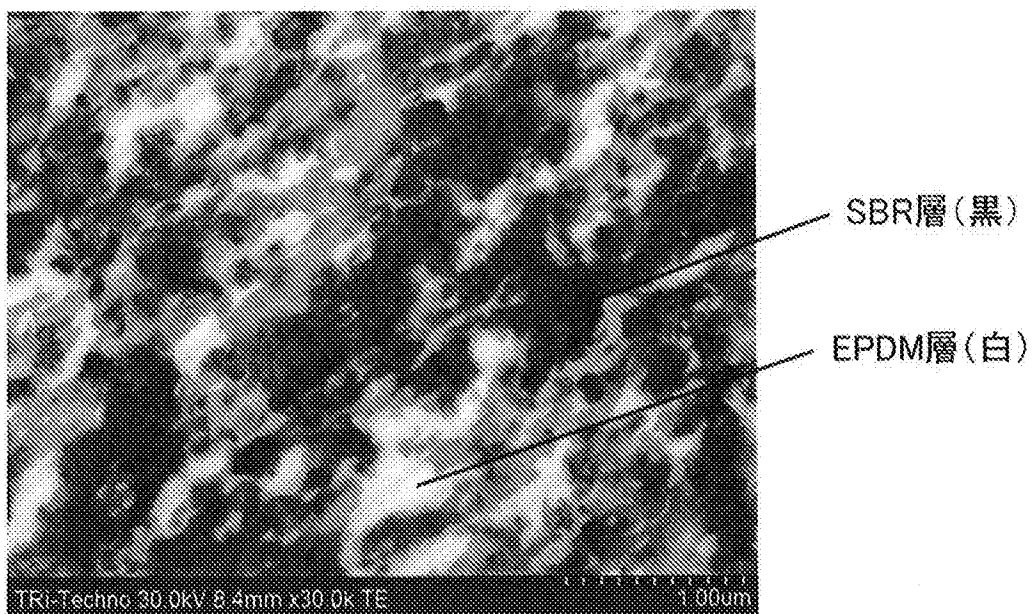
に偏在してなる請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のホース。

[図1]



[図2]

OsO₄ 染色 (×30,000 倍)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L11/04(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, B32B25/14(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, F16L11/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F16L11/04, B32B1/08, B32B25/14, C08K3/04, C08L9/00, C08L23/16, C08L91/00, F16L11/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2005-188608 A (Bridgestone Corp.), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0010] to [0048]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-163849 A (Canon Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraph [0007] (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-238903 A (Bridgestone Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0011], [0028] (Family: none)	1-6

☐ 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
12 May, 2014 (12.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F16L11/04(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, B32B25/14(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, F16L11/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F16L11/04, B32B1/08, B32B25/14, C08K3/04, C08L9/00, C08L23/16, C08L91/00, F16L11/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2005-188608 A（株式会社ブリヂストン） 2005. 07. 14, 段落 0010-0048、図 1, 2（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 2007-163849 A（キヤノン株式会社） 2007. 06. 28, 段落 0007（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 2007-238903 A（株式会社ブリヂストン） 2007. 09. 20, 段落 0011、0028（ファミリーなし）	1 - 6

☐ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

正木 裕也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 7

3 L

4 8 5 9