

(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2017-2175

(P2017-2175A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 11/00 (2006.01)	C O 8 L 11/00	3 H 1 1 1
C O 8 K 3/06 (2006.01)	C O 8 K 3/06	4 F O 7 1
C O 8 L 27/06 (2006.01)	C O 8 L 27/06	4 J O O 2
C O 8 L 23/28 (2006.01)	C O 8 L 23/28	
C O 8 L 23/34 (2006.01)	C O 8 L 23/34	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-117006 (P2015-117006)	(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 BA11 BA34
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ホース用ゴム組成物及びホース

(57) 【要約】 (修正有)

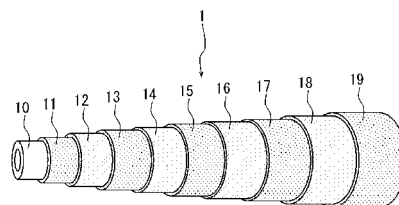
【課題】 加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定性を両立することができる油圧ホース用ゴム組成物及び油圧ホースの提供。

【解決手段】 ゴム成分に配合剤が配合されてなる、有機化合物を含むゴム組成物であって、ゴム成分100質量部中に、クロロプレンゴムを70質量部未満含み、ゴム成分中に、任意成分として、クロロプレンゴム以外の塩素系ポリマーを含み、配合剤中に、硫黄と、任意成分としての塩素系配合剤とを含み、関係式(1)を満たす油圧ホース用ゴム組成物。

$$\sum_{k=1}^n A_k X_k > 0.2 \cdot Y \quad \cdots (1)$$

前記塩素系ポリマーが、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン又はポリ塩化ビニルから選択される一種以上であり、更に前記塩素系配合剤が塩素系脂肪族化合物又は塩素系リン酸エステル系化合物であることが好ましい油圧ホース用ゴム組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分に配合剤が配合されてなる、有機化合物を含むゴム組成物であって、
前記ゴム成分 100 質量部中に、クロロプレンゴムを 70 質量部未満含み、
前記ゴム成分中に、任意成分として、クロロプレンゴム以外の塩素系ポリマーを含み、
前記配合剤中に、硫黄と、任意成分としての塩素系配合剤とを含み、
下記関係式 (1) を満たすことを特徴とする、ホース用ゴム組成物。

【数 1】

$$\sum_{k=1}^n A_k X_k > 0.2 \cdot Y \quad \cdots (1) \quad 10$$

但し、前記関係式 (1) において、 A_k は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記クロロプレンゴム、前記クロロプレンゴム以外の塩素系ポリマー、又は前記塩素系配合剤である塩素系化合物の 1 種の塩素化率 (単位なし) を表し、 X_k は前記ホース用ゴム組成物における、前記塩素系化合物の 1 種の含有率 (質量%) を表し、 n は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記塩素系化合物の合計種類を表し、 Y は前記ホース用ゴム組成物における、前記有機化合物及び前記硫黄の合計含有率 (質量%) を表す。

【請求項 2】

前記関係式 (1) は、左辺と右辺との差が 0.5 以上である、請求項 1 に記載のホース用ゴム組成物。 20

【請求項 3】

前記塩素系ポリマーが、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、及びポリ塩化ビニルからなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ゴム成分 100 質量部中に、前記クロロプレンゴムを 30 質量部以上含み、
前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記塩素系配合剤が 20 質量部以上配合されてなる、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 5】

前記塩素系配合剤が塩素系脂肪族化合物及び塩素系リン酸エステル系化合物の少なくともいずれかである、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。 30

【請求項 6】

前記塩素系配合剤が、前記塩素系脂肪族化合物としての塩素化パラフィンである、請求項 5 に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 7】

前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記塩素化パラフィンが 5～50 質量部配合されてなる、請求項 6 に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 8】

前記塩素化パラフィンの塩素化率が 40～70% である、請求項 6 又は 7 に記載のホース用ゴム組成物。 40

【請求項 9】

カーボンブラックをさらに含む、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 10】

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 1～9 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 11】

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 1～10 のいずれか 1 項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項 12】

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１～１１のいずれか１項に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項１３】

請求項１～１２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】

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グムについて、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、結晶性を有し、且つ、反応性の高い化学構造部位を持つクロロプレングムを大量に添加すると、自己反応性が高いため、未加硫ゴム焦げが起り易く、生産性阻害の要因となり得る（放置安定性が悪いため日限が短い、ゴム焦げによる製品外観不良等の製造不具合が発生しやすい）という欠点がある。一方、クロロプレングムの添加量を減らすと、難燃性を確保することができないという問題があった。

このように、加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定性を両立することがで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】

【０００４】

【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】

【０００５】

そこで、本発明の目的は、加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定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、難燃性及び製品外観を両立させたホースを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

即ち、本発明のホース用ゴム組成物は、ゴム成分に配合剤が配合されてなる、有機化合物を含むゴム組成物であって、前記ゴム成分１００質量部中に、クロロプレングムを７０質量部未満含み、前記ゴム成分中に、任意成分として、クロロプレングム以外の塩素系ポリマーを含み、前記配合剤中に、硫黄と、任意成分としての塩素系配合剤とを含み、下記関係式（１）を満たすことを特徴とする、ホース用ゴム組成物。

10

20

30

40

【数 1】

$$\sum_{k=1}^n A_k X_k > 0.2 \cdot Y \quad \cdots (1)$$

但し、前記関係式（１）において、 A_k は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記クロロプレンゴム、前記クロロプレンゴム以外の塩素系ポリマー、又は前記塩素系配合剤である塩素系化合物の１種の塩素化率（単位なし）を表し、 X_k は前記ホース用ゴム組成物における、前記塩素系化合物の１種の含有率（質量％）を表し、 n は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記塩素系化合物の合計種類を表し、 Y は前記ホース用ゴム組成物における、前記有機化合物及び前記硫黄の合計含有率（質量％）を表す。

10

本発明のホース用ゴム組成物によれば、加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定性を両立することができる。

【０００７】

また、本発明のホース用ゴム組成物では、前記関係式（１）において、左辺と右辺との差が０．５以上であることが好ましい。この構成によれば、難燃性を向上させ、より安定化させることができる。

【０００８】

さらに、本発明のホース用ゴム組成物では、前記塩素系ポリマーが、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、及びポリ塩化ビニルからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。この構成によれば、より確実に、難燃性を確保することが

20

【０００９】

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質量部中に、クロロプレンゴムの３０質量部以上含み、前記ゴム成分１００質量部に対して、前記塩素系配合剤が２０質量部以上配合されてなることが好ましい。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。

【００１０】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、前記塩素系配合剤が塩素系脂肪族化合物及び塩素系リン酸エステルของ少なくともいずれかであることが好ましく、前記塩素系配合剤が、前記塩素系脂肪族化合物としての塩素化パラフィンであることがより好ましい。これらの構成によれば、より確実に、難燃性を確保することができる。

30

【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、前記塩素化パラフィンが５～５０質量部配合されてなることが好ましく、該塩素化パラフィンの塩素化率が４０～７０％であることがより好ましい。これらの構成によれば、より確実に、加硫ゴムとしての難燃性を得ることができる。

【００１２】

さらにまた、本発明のホース用ゴム組成物では、カーボンブラックをさらに含むことが好ましい。この構成によれば、優れた難燃性及び補強性を発現させることができる。

【００１３】

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。

40

【００１４】

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。

【００１５】

50

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、柔軟性を向上させることができる。

【0016】

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、難燃性及び製品外観を両立することができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定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、難燃性及び製品外観を両立させたホースを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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】

【0019】

(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においては、クロロプレングムと、任意成分としての、クロロプレングム以外の塩素系ポリマーとを含有するゴム成分に、硫黄と任意成分としての塩素系配合剤とを含有する配合剤が配合されてなる。

【0020】

また、本発明のホース用ゴム組成物は、下記関係式 (1) を満たす。

【数 2】

$$\sum_{k=1}^n A_k X_k > 0.2 \cdot Y \quad \cdots (1)$$

但し、前記関係式 (1) において、 A_k は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記クロロプレングム、前記クロロプレングム以外の塩素系ポリマー、又は前記塩素系配合剤である塩素系化合物の 1 種の塩素化率 (単位なし) を表し、 X_k は前記ホース用ゴム組成物における、前記塩素系化合物の 1 種の含有率 (質量%) を表し、 n は前記ホース用ゴム組成物に含まれる、前記塩素系化合物の合計種類を表し、 Y は前記ホース用ゴム組成物における、前記有機化合物及び前記硫黄の合計含有率 (質量%) を表す。

本発明のホース用ゴム組成物が、例えば、 A_1 の塩素化率のクロロプレングム、 A_2 の塩素化率の塩素系ポリマーを、それぞれ、 X_1 、 X_2 の含有率 (質量%) で含み、且つ、 A_3 の塩素化率の 1 種類の塩素系配合剤を X_3 の含有率 (質量%) で含む場合、上記関係式 (1) の左辺は、 $A_1 X_1$ と $A_2 X_2$ と $A_3 X_3$ との合計を意味する。

なお、上記「有機化合物」は、熱重量分析 (TGA) にて、空气中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、該加硫ゴムを測定した際に、約 500°C までに重量減少を伴うものとする。上記「有機化合物」になり得るものの具体例としては、例えば、(i) 上記ゴム成分 (例えば、クロロプレングム、クロロプレングム以外の塩素系ポリマー)、(ii) 上記配合剤としての、上記塩素系配合剤、可塑剤 (例えば、オイル)、老化防止剤、ワックス、有機酸金属塩 (有機酸コバルト等)、硫黄以外の加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、などが挙げられる。

一方、上記「有機化合物」に含まれない「無機化合物」になり得るものの具体例としては、例えば、上記配合剤としての、カーボンブラック、シリカ、アンチモン化合物、タルク、クレイ、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグ

ネシウム、水酸化カルシウム、などが挙げられる。

上記関係式(1)は、燃焼成分(有機化合物)に対して、必要な不活性ガス(HCl)を生成するのに必要な塩素の量を規定するという技術的思想に基づくものである。

なお、上記塩素は、クロロプレングムと、クロロプレングム以外の塩素系ポリマーと、塩素系配合剤とから発生する。

【0021】

上記関係式(1)における左辺と右辺との差としては、0超である限り、特に制限はないが、0.5以上が好ましく、0.7以上がより好ましい。

上記差が、上記好ましい範囲内であると、難燃性の点でより有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

10

【0022】

上記関係式(1)における左辺と右辺との比(左辺/右辺)としては、1超である限り、特に制限はないが、1.1以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。

上記比が、上記好ましい範囲内であると、難燃性の点でより有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0023】

<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、クロロプレングム(CR)以外の塩素系ポリマー、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、その他の重合体を含む。

20

【0024】

<<クロロプレングム(CR)>>

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。

【0025】

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。

30

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。

【0026】

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。

【0027】

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ものである。

40

【0028】

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

50

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、クロロプレ単量体又はクロロプレ系単量体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。

【0029】

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、70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、30質量部以上が好ましく、30～65質量部がより好ましく、50～60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、放置安定性を確保できない。一方、上記クロロプレングム（CR）の含有量が、上記好ましい範囲内であると、難燃性、耐油性、及び耐候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、耐油性、耐候性、及び放置安定性の点で有利である。

【0030】

<<クロロプレングム以外の塩素系ポリマー>>

上記塩素系ポリマーを、上記ゴム成分に配合させることにより、難燃性を向上させることができる。

上記塩素系ポリマーとしては、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、塩素化ポリエチレン（CPE）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、ポリ塩化ビニル（PVC）、エピクロルヒドリンゴム（CO）、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、塩素化ポリエチレン（CPE）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、ポリ塩化ビニル（PVC）が、より確実に難燃性を確保することができる点で、好ましい。

ポリ塩化ビニル（PVC）を用いる場合は、後述するその他の重合体としてのアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）と軟質ポリ塩化ビニルとのブレンドゴム（NV）として用いるのが好ましい。

【0031】

<<スチレン-ブタジエンゴム（SBR）>>

上記スチレン-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-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-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-ブタジエン系共重合体と称する）である。

スチレン-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。

【0032】

—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—

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。

【0033】

10

20

30

40

50

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。

【0034】

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、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、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、上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性、加工性（押出の寸法安定性、押出肌特性）の点で有利である。

【0035】

<<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。

【0036】

ー ブタジエンゴム (BR) のシスー1, 4結合量ー

上記ブタジエンゴム (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%未満でかつ未末端変性あると、耐摩耗性向上効果が十分に得られないことがある。一方、上記シスー1, 4結合量が、上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、上記特に好ましい範囲内であると、さらに有利である。

なお、上記シスー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。

【0037】

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、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、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、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。

【0038】

<<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)、アクリロニトリル-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-プロピレンゴム (EPDM)、ヒドリンゴム (ECO)、シリコンゴム (Q)、フッ素ゴム (FKM)、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。

【0039】

<配合剤>

10

20

30

40

50

上記配合剤は、少なくとも、硫黄を含み、さらに必要に応じて、塩素系配合剤、カーボンブラック、シリカ、可塑剤、アンチモン化合物、その他の成分を含む。

【0040】

<<硫黄>>

上記硫黄を、上記ゴム成分に配合することにより、十分なゴムとしての弾性及び機械的特性を得ることができる。

上記硫黄の配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対して、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、0.1～3.0質量部以上が好ましく、0.5～2.5質量部がより好ましい。

上記硫黄の配合量が、上記好ましい範囲内であると、ゴムとしての弾性及び機械的特性の点で有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

10

【0041】

<<塩素系配合剤>>

上記塩素系配合剤を、上記ゴム成分に配合することにより、難燃性を確保することができる。

上記塩素系配合剤としては、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、塩素化パラフィン等の塩素系脂肪族化合物、塩素系リン酸エステル系化合物等のリン系複合難燃剤、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、難燃化能力の観点から、塩素系脂肪族化合物、塩素系リン酸エステル系化合物が好ましく、塩素化パラフィンがより好ましい。

20

上記塩素化パラフィンの含有量としては、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、5～50質量部が好ましい。

上記塩素化パラフィンの含有量が、上記好ましい範囲内であると、加硫ゴムとしての難燃性発現の点で有利である。

上記塩素化パラフィンの塩素化率としては、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、40～70%が好ましい。

上記塩素化パラフィンの塩素化率が、上記好ましい範囲内であると、加硫ゴムとしての難燃性発現の点で有利である。

上記塩素化パラフィンの具体例としては、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、塩素化率70%の塩素化パラフィン（固体）、塩素化率43%の塩素化パラフィン（液体）、などが挙げられる。

30

上記塩素系リン酸エステル系化合物の具体例としては、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、トリスクロロプロピルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェートとジアルキレングリコールの縮合物、などが挙げられる。

【0042】

ー塩素系配合剤の配合量ー

上記塩素系配合剤の配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対して、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質量部以上が好ましく、20～30質量部がより好ましい。

40

上記塩素系配合剤の配合量が、上記好ましい範囲内であると、加硫ゴムとしての難燃性発現の点で有利であり、上記より好ましい範囲内であると、さらに有利である。

【0043】

本発明のホース用ゴム組成物は、上記ゴム成分100質量部中に、上記クロロプレンゴムを30質量部以上含み、且つ、上記ゴム成分100質量部に対して、上記塩素系配合剤が20質量部以上配合されてなることが好ましい。これによれば、より確実に、難燃性を確保することができる点で有利である。

【0044】

<<カーボンブラック>>

上記カーボンブラックを、上記ゴム成分に配合させることにより、難燃性及び補強性を

50

発現させることができる。

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、例えば、FEFクラス、HAFクラス、ISAFクラス、SAFクラス、GPFクラス、SRFクラス、FTクラス、MTクラス、などのものが挙げられる。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、耐摩耗性及び加工性のバランスの観点から、FEFクラス（ヨウ素吸着量 $40 \sim 60 \text{ mg/g}$ （ g/kg ）、DBP吸油量 $100 \sim 130 \text{ mL/100 g}$ （ $100 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg} \sim 130 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ ）が望ましい。

【0045】

上記カーボンブラックのヨウ素吸着量としては、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、 $20 \sim 160 \text{ mg/g}$ が好ましく、 $40 \sim 60 \text{ mg/g}$ がより好ましい。

上記カーボンブラックのヨウ素吸着量が、上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性及び加工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。

【0046】

上記カーボンブラックのDBP吸油量としては、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、 $30 \sim 150 \text{ mL/100 g}$ が好ましく、 $100 \sim 130 \text{ mL/100 g}$ がより好ましい。

上記カーボンブラックのDBP吸油量が、上記好ましい範囲内であると、耐摩耗性及び加工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。

【0047】

上記カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が $20 \sim 160 \text{ mg/g}$ であり、DBP吸油量が $30 \sim 150 \text{ mL/100 g}$ であることが好ましく、ヨウ素吸着量が $40 \sim 60 \text{ mg/g}$ であり、DBP吸油量が $100 \sim 130 \text{ mL/100 g}$ であることがより好ましい。

上記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、耐摩耗性及び加工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。

【0048】

—カーボンブラックの配合量—

上記カーボンブラックの配合量としては、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、 $40 \sim 80$ 質量部が好ましい。

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、上記好ましい範囲内であると、難燃性及び加工性の点で有利である。

【0049】

<<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、アフターグロー消失時間を短くし）、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。

【0050】

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。

【0051】

10

<<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、塩素化パラフィン以外のパラフィン系オイル；アロマ系オイル；ナフテン系オイル；塩素系リン酸エステル系化合物以外のリン酸エステル系オイル；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、リン酸エステル系オイルは難燃性の観点からより好ましい。また、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）の混合物も好ましい。上記スピンドルオイル及びアロマオイルの混合物の配合比（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、1／2～1／1が好ましい。

20

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抑制することができる。

【0052】

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抑制することができる。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。

30

【0053】

<<アンチモン化合物>>

上記アンチモン化合物を、上記ゴム成分に配合させることにより、難燃性をより安定化させることができる。

【0054】

上記アンチモン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、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。

40

これらの中でも、難燃効果の観点から、三酸化アンチモン化合物が好ましい。

【0055】

ーアンチモン化合物の配合量ー

上記アンチモン化合物の配合量としては、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、1質量部以上が好ましい。

上記アンチモン化合物の配合量が、上記好ましい範囲内であると、難燃性をより安定化させる点で有利である。

【0056】

50

<<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、クレイ、炭酸カルシウム等の無機充填材；過氧化物加硫剤等の加硫剤；加硫促進剤；酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸等の加硫促進助剤；加硫遅延剤；老化防止剤；ワックス；スコッチ防止剤；軟化剤；シランカップリング剤、有機酸金属塩（有機酸コバルト等）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；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属化合物；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。

10

【0057】

なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分及び塩素系難燃剤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。

【0058】

（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。

【0059】

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。

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。

30

【0060】

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とを有している。

40

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、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。

【0061】

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

50

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。

【0062】

<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、所定本数のブ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。

【実施例】

【0063】

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ん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。

【0064】

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1～13の配合量として記載された値の単位は、質量部である。

【0065】

<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、M S H A規格（米国鉱山保安規格）A S T P 5 0 0 7の難燃性（炎消失時間）評価に基づき評価した。ただし、より難燃性を厳しく評価するため、風速は1.0 m/sに変更して評価した。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、3.5 mm厚にて実施した。

得られた評価結果を表1～13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

【0066】

（2）放置安定性（粘度上昇率）

J I S K 6300-1994に準拠して、ゴム組成物混練り直後の130℃におけるムーニー粘度：M L₁₊₄（O R I）と、このゴム組成物を40℃、95% R Hの恒温槽に7日間保管した後の130℃におけるムーニー粘度：M L₁₊₄（A G E D）を測定し、下記式に従って放置安定性（粘度上昇率）を評価した。値が小さいほど放置安定性に優れ

10

20

30

40

50

ることを示す。

$$\text{粘度上昇率} = \left[\{ML_{1+4} (AGED)\} - \{ML_{1+4} (ORI)\} \right] / \{ML_{1+4} (ORI)\}$$

得られた測定結果を表1～13に示す。なお、評価基準は、以下の通りである。

◎：50%以下

○：50%超100%以下

×：100%超

【0067】

【表1】

			塩素化率	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	30	50	60	70	80
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレンーブタジエンゴム(SBR)*5	0	70	50	40	30	20
無機化合物	フィラー	ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
		FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0
無機化合物	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15
	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
有機化合物	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
有機化合物	硫黄		0	1	1	1	1	1
	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				5.6	9.3	11.2	13.1	15.0
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
評価	炎消失時間(評価結果)			×	×	×	○	◎
	炎消失時間(秒数)			260	190	120	20	3
	粘度上昇率			◎	◎	○	×	×
左辺と右辺の差分				-6.1	-2.3	-0.5	1.4	3.3

【0068】

【表2】

			塩素化率	比較例6	比較例7	比較例8	実施例1	実施例2
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	0	30	30	30	30
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレンーブタジエンゴム(SBR)*5	0	100	70	70	70	70
		ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	40	10	20	27	30
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				11.0	8.5	11.1	12.8	13.5
式右辺				13.0	12.1	12.4	12.6	12.7
評価	炎消失時間(評価結果)			×	×	×	△	◎
	炎消失時間(秒数)			180	240	92	35	8
	粘度上昇率			◎	◎	◎	◎	◎
左辺と右辺の差分				-2.0	-3.6	-1.3	0.2	0.8

【0069】

【表 3】

			塩素化率	比較例9	比較例10	実施例3	実施例4	実施例5
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム (CR)*1	0.4	50	50	50	50	50
		クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン (CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		ステレンーブタジエンゴム (SBR)*5	0	50	50	50	50	50
		ブタジエンゴム (BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	5	10	15	20	25
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				10.7	12.1	13.3	14.5	15.7
式右辺				11.9	12.1	12.2	12.4	12.6
評価	炎消失時間(評価結果)		×	×	◎	◎	◎	
	炎消失時間(秒数)		160	84	10	8	5	
	粘度上昇率		◎	◎	◎	◎	◎	
左辺と右辺の差分				-1.1	0.0	1.1	2.1	3.1

【0 0 7 0】

【表 4】

			塩素化率	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム (CR)*1	0.4	60	60	60	60	60
		クロロスルホン化ポリエチレン (GSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン (CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		ステレンーブタジエンゴム (SBR)*5	0	40	40	40	40	40
		ブタジエンゴム (BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	5	10	15	20	25
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0
無機化合物	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15
		亜鉛華	0	5	5	5	5	5
有機化合物		酸化マグネシウム	0	4	4	4	4	4
		ワックス	0	2	2	2	2	2
		老化防止剤	0	3	3	3	3	3
		ステアリン酸コバルト	0	2	2	2	2	2
有機化合物		硫黄	0	1	1	1	1	1
		加硫促進剤	0	2	2	2	2	2
評価		式左辺		12.6	13.8	15.1	16.2	17.4
		式右辺		11.9	12.1	12.2	12.4	12.6
		炎消失時間(評価結果)		○	◎	◎	◎	◎
		炎消失時間(秒数)		27	9	8	4	4
有機化合物		粘度上昇率		○	○	○	○	○
		左辺と右辺の差分		0.7	1.8	2.8	3.8	4.8

【0 0 7 1】

【表 5】

			塩素化率	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム (CR)*1	0.4	70	70	70	70	70
		クロロスルホン化ポリエチレン (GSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン (CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		ステレンーブタジエンゴム (SBR)*5	0	30	30	30	30	30
		ブタジエンゴム (BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	5	10	15	20	25
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0
無機化合物	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15
		亜鉛華	0	5	5	5	5	5
有機化合物		酸化マグネシウム	0	4	4	4	4	4
		ワックス	0	2	2	2	2	2
		老化防止剤	0	3	3	3	3	3
		ステアリン酸コバルト	0	2	2	2	2	2
有機化合物		硫黄	0	1	1	1	1	1
		加硫促進剤	0	2	2	2	2	2
評価		式左辺		14.4	15.6	16.8	17.9	19.0
		式右辺		11.9	12.1	12.2	12.4	12.6
		炎消失時間(評価結果)		◎	◎	◎	◎	◎
		炎消失時間(秒数)		5	3	3	2	1
有機化合物		粘度上昇率		×	×	×	×	×
		左辺と右辺の差分		2.5	3.6	4.6	5.6	6.5

【 0 0 7 2 】

【 表 6 】

			塩素化率	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	30	30	30	30	30
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレンーブタジエンゴム(SBR)*5	0	70	70	70	70	70
		ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	5	10	15	20	25
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	10	5	0	0	0
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				6.6	7.6	8.6	9.4	10.2
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.9	12.1
評価	炎消失時間(評価結果)			×	×	×	×	×
	炎消失時間(秒数)			230	210	180	170	155
	粘度上昇率			◎	◎	◎	◎	◎
左辺と右辺の差分				-5.1	-4.1	-3.1	-2.5	-1.9

10

【 0 0 7 3 】

【 表 7 】

			塩素化率	比較例21	比較例22	実施例11	実施例12	実施例13
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(GR)*1	0.4	50	50	50	50	50
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレンーブタジエンゴム(SBR)*5	0	50	50	50	50	50
		ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	5	10	15	20	25
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	10	5	0	0	0
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
硫黄			0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				10.4	11.4	12.4	13.1	13.7
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.9	12.1
評価	炎消失時間(評価結果)		×	×	○	◎	◎	
	炎消失時間(秒数)		190	130	23	9	4	
	粘度上昇率		◎	◎	◎	◎	◎	
左辺と右辺の差分				-1.3	-0.3	0.7	1.2	1.7

20

30

【 0 0 7 4 】

【表 8】

			塩素化率	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	60	60	60	60	60
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレン-ブタジエンゴム(SBR)*5	0	40	40	40	40	40
無機化合物	フィラー	ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
		FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	5	10	15	20	25
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	10	5	0	0	0
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				12.2	13.2	14.2	14.9	15.5
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.9	12.1
評価	炎消失時間(評価結果)			◎	◎	◎	◎	◎
	炎消失時間(秒数)			9	5	3	3	2
	粘度上昇率			○	○	○	○	○
左辺と右辺の差分				0.5	1.5	2.5	3.0	3.5

【0075】

【表 9】

			塩素化率	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	70	70	70	70	70
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0
		スチレンーブタジエンゴム(SBR)*5	0	30	30	30	30	30
		ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	5	10	15	20	25
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	10	5	0	0	0
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2
式左辺				14.1	15.1	16.1	16.7	17.3
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.9	12.1
評価	炎消失時間(評価結果)			◎	◎	◎	◎	◎
	炎消失時間(秒数)			8	5	2	2	3
	粘度上昇率			×	×	×	×	×
左辺と右辺の差分				2.4	3.4	4.4	4.8	5.2

【0076】

【表 10】

			塩素化率	比較例28	実施例19	比較例29	実施例20	実施例21	比較例30	実施例22	実施例23	実施例24	
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム (CR)*1	0.4	50	50	50	50	50	50	50	30	40	
		クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)*2	0.35	5	10	0	0	0	0	0	10	10	
		塩素化ポリエチレン (CPE)*3	0.3	0	0	5	10	15	0	0	0	0	
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0	10	20	0	0	
		スチレン-ブタジエンゴム (SBR)*5	0	45	40	45	40	35	40	30	60	50	
無機化合物	フィラー	ブタジエンゴム (BR)*5-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	5	5	5	5	5	5	5	20	20	
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15
無機化合物		亜鉛華	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		酸化マグネシウム	0	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
有機化合物		ワックス	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
		老化防止剤	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		ステアリン酸コバルト	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄		0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		加硫促進剤	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	式左辺		11.5	12.3	11.4	12.1	12.8	11.5	12.3	12.6	14.3		
		式右辺	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	12.4	12.4		
評価		炎消失時間(評価結果)	×	○	×	△	◎	×	○	○	◎		
		炎消失時間(秒数)	75	27	78	35	7	90	23	30	2		
		粘度上昇率	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		左辺と右辺の差分	-0.3	0.5	-0.5	0.2	0.9	-0.4	0.4	0.2	1.9		

【0077】

【表 1 1】

			塩素化率	実施例3	実施例25	実施例26	実施例27	実施例6	実施例10	実施例28
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム(CR)*1	0.4	50	20	30	60	60	60	60
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	0	0	0	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	0	0	0	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	0	0	0
		スチレン-ブタジエンゴム(SBR)*5	0	50	80	70	40	40	40	40
無機化合物	フィラー	ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0	0	0
		FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系 配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	15	40	40	4	5	25	30
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0	0	0
		可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15	15
無機化合物		亜鉛華	0	5	5	5	5	5	5	5
		酸化マグネシウム	0	4	4	4	4	4	4	4
有機化合物		ワックス	0	2	2	2	2	2	2	2
		老化防止剤	0	3	3	3	3	3	3	3
		ステアリン酸コバルト	0	2	2	2	2	2	2	2
		硫黄	0	1	1	1	1	1	1	1
有機化合物		加硫促進剤	0	2	2	2	2	2	2	2
式左辺			13.3	14.2	15.7	12.3	12.6	17.4	18.4	
式右辺			12.2	13.0	13.0	11.8	11.9	12.6	12.7	
評価		炎消失時間(評価結果)	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	
		炎消失時間(秒数)	10	3	1	16	27	4	0	
		粘度上昇率	◎	◎	◎	○	○	○	○	
左辺と右辺の差分			1.1	1.2	2.8	0.5	0.7	4.8	5.7	

【0078】

【表 1 2】

			塩素化率	実施例3	実施例29
有機化合物	ゴム成分	クロロブレンゴム (CR)*1	0.4	50	50
		クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)*2	0.35	0	0
		塩素化ポリエチレン (CPE)*3	0.3	0	0
		NV*4	0.17	0	0
		スチレンーブタジエンゴム (SBR)*5	0	50	0
		ブタジエンゴム (BR)*5-2	0	0	50
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65
		シリカ*7	0	15	15
有機化合物	塩素系 配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	15	15
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15
無機化合物	亜鉛華		0	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2
	老化防止剤		0	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2
硫黄			0	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2
式左辺				13.3	13.3
式右辺				12.2	12.2
評価	炎消失時間(評価結果)		◎	◎	
	炎消失時間(秒数)		10	8	
	粘度上昇率		◎	◎	
左辺と右辺の差分				1.1	1.1

【0079】

【表 1 3】

			塩素化率	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	比較例31	実施例34
有機化合物	ゴム成分	クロロプレンゴム(CR)*1	0.4	60	60	60	60	60	60
		クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)*2	0.35	5	10	0	0	0	0
		塩素化ポリエチレン(CPE)*3	0.3	0	0	5	10	0	0
		NV*4	0.17	0	0	0	0	5	10
		スチレン-ブタジエンゴム(SBR)*5	0	35	30	35	30	35	30
		ブタジエンゴム(BR)*5-2	0	0	0	0	0	0	
無機化合物	フィラー	FEFカーボンブラック*6	0	65	65	65	65	65	65
		シリカ*7	0	15	15	15	15	15	15
有機化合物	塩素系配合剤	塩素化パラフィン70*8	0.7	0	0	0	0	0	0
		塩素化パラフィン40*9	0.43	0	0	0	0	0	0
	可塑剤	スピンドルオイル*10	0	15	15	15	15	15	15
無機化合物	亜鉛華		0	5	5	5	5	5	5
	酸化マグネシウム		0	4	4	4	4	4	4
有機化合物	ワックス		0	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤		0	3	3	3	3	3	3
	ステアリン酸コバルト		0	2	2	2	2	2	2
硫黄			0	1	1	1	1	1	1
有機化合物	加硫促進剤		0	2	2	2	2	2	2
式左辺				12.0	12.9	11.9	12.6	11.6	12.0
式右辺				11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
評価	炎消失時間(評価結果)			○	◎	○	◎	x	○
	炎消失時間(秒数)			25	5	29	8	112	23
	粘度上昇率			○	○	○	○	○	○
	左辺と右辺の差分			0.4	1.2	0.2	0.9	-0.1	0.3

10

【0080】

表1～13における*1～*10は以下を示す。

*1：クロロプレンゴム（CR）（塩素系ポリマー）：電気化学工業製、電化クロロプレン「M40」

20

*2：クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）：東ソー製、「TS530」

*3：塩素化ポリエチレン（CPE）：昭和電工製、「エラスレン301A」

*4：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）とのブレンドゴム（NV）：JSR製、「NV72」

*5：スチレンーブタジエンゴム（SBR）：JSR製、「JSR1500」

*5-2：ブタジエンゴム（BR）：JSR製、「BR01」（シスー1，4結合量：95％）

*6：FEFカーボンブラック：旭カーボン製、「旭#65」：ヨウ素吸着量43mg/g、DBP吸油量121mL/100g

*7：シリカ：東ソーシリカ製、「Nipsil AQ」

30

*8：塩素化パラフィン70（塩素系難燃剤）：味の素ファインテクノ製、「エンパラ70」：塩素化率70％

*9：塩素化パラフィン40（塩素系難燃剤）：味の素ファインテクノ製、「エンパラ43」：塩素化率43％

*10：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」

【0081】

表1～13より、ゴム成分100質量部中に、クロロプレンゴム（CR）を70質量部未満含み、下記関係式（1）を満たす実施例1～34は、上記の要件を満たさない比較例1～31と比べて、加硫ゴムとしての難燃性及び未加硫ゴムとしての放置安定性を両立することができることが分かる。

40

【数3】

$$\sum_{k=1}^n A_k X_k > 0.2 \cdot Y \quad \dots (1)$$

【産業上の利用可能性】

【0082】

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。

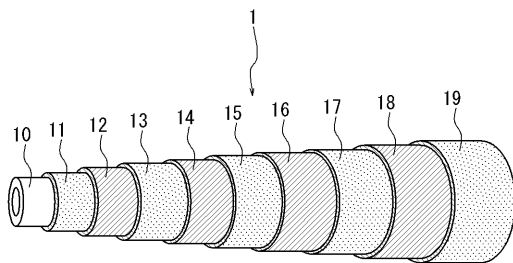
【符号の説明】

【0083】

50

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

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/521</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/521</i>		
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/02</i>		
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/04</i>		
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/36</i>		
<i>C 0 8 L</i>	<i>9/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>9/00</i>		
<i>F 1 6 L</i>	<i>11/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 1 6 L</i>	<i>11/08</i>	A	
<i>C 0 8 L</i>	<i>9/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>9/06</i>		
<i>C 0 8 J</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i>	<i>5/00</i>	C E Q	

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA12X AA13 AA24 AA78 AB03 AB04 AB26 AC03 AC15
 AE02A AE04 AE07 AF47 AH07 BB06 BC05
 4J002 AC03X AC05X AC08X AC09W AC11W AE053 BB24X BB27X BD04X CH04X
 DA038 DA046 DJ019 EB027 EH049 EH099 EW049 EW077 FD010 FD018
 FD019 FD023 FD029 FD137 FD140 FD146 FD150 FD340 GG01