

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/094411 A1

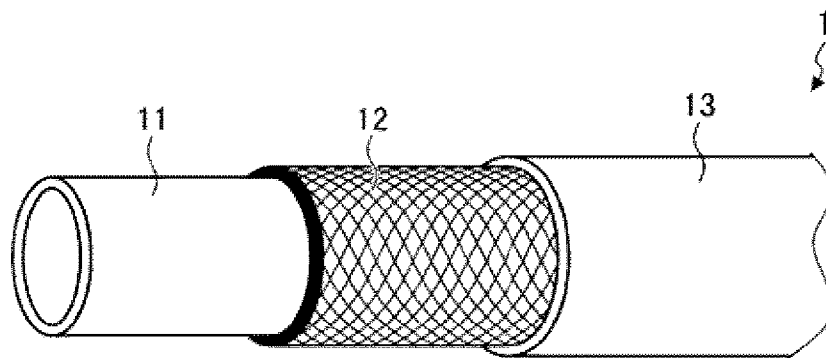
- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01) C08L 91/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082011
- (22) 国際出願日: 2016 年 10 月 28 日(28.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-235856 2015 年 12 月 2 日(02.12.2015) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉原 孝樹 (SUGIHARA Koki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND LAYERED BODY

(54) 発明の名称: ゴム組成物及び積層体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition having excellent adhesion to a metal surface not only when vulcanized using steam vulcanization, but also when vulcanized using oven vulcanization, and also exhibiting excellent adhesion when left in a hot and humid environment after vulcanization; and a layered body provided with a reinforcing layer having a metal surface and a rubber layer formed using the rubber composition. This rubber composition contains a diene-based polymer including butadiene rubber, and a polyhydric alcohol, the content of the polyhydric alcohol being 0.5 parts by mass to 14 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the diene-based polymer.

(57) 要約: 本発明は、スチーム加硫方式で加硫した場合だけでなくオープン加硫方式で加硫した場合にも金属表面に対して優れた接着性し、かつ、加硫後に湿熱環境下に放置した場合にも優れた接着性を示すゴム組成物、及び、金属表面を有する補強層と上記ゴム組成物を用いて形成されたゴム層とを備える積層体を提供することを目的とする。本発明のゴム組成物は、ブタジエンゴムを含むジエン系重合体と、多価アルコールとを含有し、上記多価アルコールの含有量が上記ジエン系重合体 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 14 質量部以下である。



WO 2017/094411 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、建機等に用いられるホース（例えば、油圧ホース）には、ゴム層と、表面がブラス（真鍮）などの金属でめっきされた補強層とを備える積層体を使用されている。また、プーリーなどの回転体との接触による摩耗を防ぐ観点等から上記ゴム層には耐摩耗性に優れたブタジエンゴムが使用されることがある。

[0003] 例えば、特許文献1には、ブタジエンゴムを主成分とする組成物を用いて形成されるゴム層と、上記ゴム層に隣接するブラスめっきワイヤ補強層とを有する油圧ホースが開示されている（特許請求の範囲等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-51978号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ゴム層と金属表面を有する補強層とを備えるホースを製造する場合、通常、補強層に未加硫のゴム層を形成してから加硫する。このときの加硫方式としては、主に、スチームで加熱して加硫するスチーム加硫方式と、オーブンで加熱して加硫するオーブン加硫方式がある。ここで、スチーム加硫方式は密閉系であり連続生産が難しいのに対して、オーブン加硫方式は開放系であるため連続生産が可能であり、生産性の観点からはスチーム加硫方式よりもオーブン加硫方式の方が望ましい。

[0006] このようななか、本発明者が、ブタジエンゴムを含有するゴム組成物を用いてゴム層と金属表面を有する補強層とを備えるホースを製造したところ、

スチーム加硫方式で加硫した場合にはゴム層と金属表面との間の接着性に問題は見られなかったが、オープン加硫方式で加硫した場合にゴム層と金属表面との間の接着性が低下することがあり、その接着性は必ずしも昨今要求される水準を必ずしも満たすものではないことが明らかになった。

また、建機等に使用されるホースは湿熱環境下に曝される場合が多いところ、得られたホースを湿熱環境下に放置した場合、さらに接着性が低下することが明らかになった。

[0007] そこで、本発明は、上記実情に鑑みて、スチーム加硫方式で加硫した場合だけでなくオープン加硫方式で加硫した場合にも金属表面に対して優れた接着性し、かつ、加硫後に湿熱環境下に放置した場合にも優れた接着性を示すゴム組成物、及び、金属表面を有する補強層と上記ゴム組成物を用いて形成されたゴム層とを備える積層体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

[0008] 本発明者が上記課題について鋭意検討した結果、多価アルコールを配合することで上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0009] (1) ブタジエンゴムを含むジエン系重合体と、多価アルコールとを含有し、

上記多価アルコールの含有量が、上記ジエン系重合体100質量部に対して、0.5質量部以上14質量部以下である、ゴム組成物。

(2) 上記多価アルコールが、グリセリンである、上記(1)に記載のゴム組成物。

(3) さらに、ワックスを含有し、

上記ワックスの含有量が、上記ジエン系重合体100質量部に対して、2質量部以上である、上記(1)又は(2)に記載のゴム組成物。

(4) 金属表面を有する補強層と、上記金属表面上に設けられたゴム層とを備え、

上記ゴム層が、上記（１）～（３）のいずれかに記載のゴム組成物を用いて形成された、積層体。

（５） 上記補強層が、ワイヤを編み上げた、編組構造又はスパイラル構造を有する、上記（４）に記載の積層体。

（６） ホースである、上記（４）又は（５）に記載の積層体。

発明の効果

[0010] 以下に示すように、本発明によれば、スチーム加硫方式で加硫した場合だけでなくオープン加硫方式で加硫した場合にも金属表面に対して優れた接着性し、かつ、加硫後に湿熱環境下に放置した場合にも優れた接着性を示すゴム組成物、及び、金属表面を有する補強層と上記ゴム組成物を用いて形成されたゴム層とを備える積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明のホースの一実施態様の一部破断斜視図である。

[図2]図２は、本発明のホースを製造する製造工程の一実施態様の説明図である。

[図3]図３は、本発明のホースを製造する製造工程のうち加硫工程の一実施態様の説明図である。

[図4]図４は、加硫装置に投入されるマンドレル周囲の層構造の一例を説明する部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明のゴム組成物、及び、積層体について説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0013] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物（以下、「本発明の組成物」とも言う）は、ブタジエンゴムを含むジエン系重合体と、多価アルコールとを含有する。ここで、上記多価アルコールの含有量は、上記ジエン系重合体１００質量部に対して、０．５質量部以上１４質量部以下である。

[0014] 本発明の組成物は多価アルコールを含有するため、所望の効果が得られるものと推測される。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

本発明者の検討から、金属表面を有する補強層にゴム組成物を用いて未加硫のゴム層を形成し、その後加硫した場合、ゴム組成物中の水分が触媒となってゴム層と金属表面との間の結合反応が進み、その結果、ゴム層と金属表面との接着性が向上することが分かっている。さらに、スチーム加硫方式を用いて加硫した場合にはゴム組成物が乾燥し難く、水分が多く存在するため、ゴム層と金属表面との結合形成が十分に進むのに対し、オープン加硫方式で加硫した場合にはゴム組成物が乾燥し易く、存在する水分が少ないため、ゴム層と金属表面との結合形成が進み難いとの知見が得られている。

本発明は、上記知見に基づくものであり、多価アルコールを配合することでゴム層との金属表面との結合形成の促進を図ったものである。その作用は明らかではないが、多価アルコールを有するヒドロキシ基が加硫時の熱によるゴム組成物中の水分減量を補填し、多価アルコール自体がゴム層と金属表面との結合を形成する触媒として働くものと考えられる。結果として、本発明の組成物を用いた場合、ゴム層と金属表面との間の接着性が極めて優れたものになるものと推測される。

[0015] 以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

[0016] <ジエン系重合体>

本発明の組成物に含有されるジエン系重合体はブタジエンゴム（BR）を含む。

ジエン系重合体中のブタジエンゴムの含有量は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、90質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。

[0017] ジエン系重合体はブタジエンゴム以外のジエン系重合体を含んでいてもよ

い。ブタジエン以外のジエン系重合体としては特に制限されないが、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、塩素化ポリエチレンゴム（CM）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）などが挙げられ、これらを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

ブタジエン以外のジエン系重合体は、芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムであることが好ましく、スチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）であることがより好ましい。

ジエン系重合体がブタジエンゴム以外のジエン系重合体を含む場合、ジエン系重合体中のブタジエンゴム以外のジエン系重合体の含有量は、10～90質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。

[0018] <多価アルコール>

本発明の組成物に含有される多価アルコールは、2以上の水酸基を有するアルコールであれば特に制限されない。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタジオール、ジヒドロキシアセトン、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、アスコルビン酸、エリソルビン酸、糖アルコール類、単糖類、二糖類、三糖類などが挙げられる。

[0019] 糖アルコール類としては、グリセリンを含むトリトール類、エリトリトール、トレイトール等のテトリトール類、アラビニトール、キシリトール、リビトール（アドニトール）等のペンチトール類、イジトール、ガラクチトール（ダルシトール）、グルシトール（ソルビトール）、マンニトール等のヘキシトール類、ボレミトール、ペルセイトール等のヘプチトール類などが挙げられる。

[0020] 単糖類としては、グリセルアルデヒド、トレオース、エリトロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース等のアルドース類、ジヒドロキシアセトン、エリトルロース、キシルロース、リブロース、プシコース、フルクトース、ソルボース、タガトース、セドヘプツロース、コリオース等のケトース類などが挙げられる。

[0021] 二糖類としては、スクロース、トレハロース、イソトレハロース（ β , β -トレハロース）、ネオトレハロース（ α , β -トレハロース）、ガラクトスクロース等の非還元糖、ラクツロース、ラクトース、マルトース、セロビオース、コージビオース、ニゲロース、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、ゲンチビオース、ツラノース、マルツロース、パラチノース、ゲンチビウロース、マンノビオース、メリビオース、メリビウロース、ネオラクトース、シラビオース、ルチノース、ルチヌロース、ビシアノース、キシロビオース、プリメベロース等の還元糖などが挙げられる。

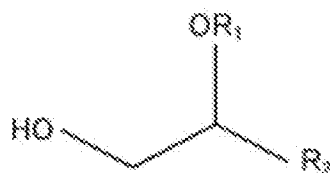
[0022] 三糖類としては、ニゲロトリオース、マルトトリオース、メレジトース、マルトトリウロース、ラフィノース、ケストース等が挙げられる。

[0023] 多価アルコールは、接着性がより優れる理由から、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0024]

[化1]

一般式(1)



[0025] 一般式(1)中、 R_1 は、水素原子又はエーテル結合及び分岐を含んでもよい炭素数が1以上5以下のモノ又はポリヒドロキシル基を表し、 R_2 は、エーテル結合及び分岐を含んでもよい炭素数が1以上5以下のモノ又はポリヒドロキシル基を表す。

[0026] 上記一般式(1)において、 R_1 としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ジヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、トリヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、トリヒドロキシブチル基、テトラヒドロキシブチル基、ペンタヒドロキシブチル基、1-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシペンチル基、3-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシペンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、ジヒドロキシペンチル基、トリヒドロキシペンチル基、テトラヒドロキシペンチル基、ペンタヒドロキシペンチル基、メトキシメチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ジヒドロキシプロポキシメチル基、ジヒドロキシプロポキシエチル基、トリヒドロキシプロポキシメチル基、及びトリヒドロキシプロポキシエチル基などが挙げられる。

[0027] 上記一般式(1)において、 R_2 としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ジヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、トリヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-

ーヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、トリヒドロキシブチル基、テトラヒドロキシブチル基、ペンタヒドロキシブチル基、1ーヒドロキシペンチル基、2ーヒドロキシペンチル基、3ーヒドロキシペンチル基、4ーヒドロキシペンチル基、5ーヒドロキシペンチル基、ジヒドロキシペンチル基、トリヒドロキシペンチル基、テトラヒドロキシペンチル基、ペンタヒドロキシペンチル基、メトキシメチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ジヒドロキシプロポキシメチル基、ジヒドロキシプロポキシエチル基、トリヒドロキシプロポキシメチル基、及びトリヒドロキシプロポキシエチル基などが挙げられる。

[0028] 上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、1, 2, 6ートリヒドロキシヘキサン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びヘキサントリオールなどが挙げられる。これらの中でも、接着性がより優れる理由から、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、ジグリセリン、ソルビトールが好ましく、グリセリンがより好ましい。

[0029] 多価アルコールの分子量は特に制限されないが、50～1,000であることが好ましく、70～300であることがより好ましい。

[0030] 多価アルコールの沸点は特に制限されないが、100～400℃であることが好ましく、100～300℃であることがより好ましい。なお、上記沸点は1 atmにおける値を指すものとする。

[0031] 本発明の組成物において、多価アルコールの含有量は、上述したジエン系重合体100質量部に対して、0.5質量部以上14質量部以下である。なかでも、1.0～10質量部であることが好ましい。

[0032] <任意成分>

本発明の組成物は、ジエン系重合体、多価アルコール以外の成分を含有していてもよい。そのような成分としては、例えば、充填材、可塑剤、軟化剤

、老化防止剤、有機系活性剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、加硫促進剤、架橋促進助剤、加硫遅延剤、オゾン劣化剤、プロセスオイル（アロマオイル）、接着助剤、ワックス、脂肪酸エステル、加硫剤（例えば、硫黄）等が挙げられる。

[0033] 充填材としては、例えば、カーボンブラック、シリカ（ホワイトカーボン）、クレイ、タルク、酸化鉄、酸化亜鉛（ZnO）、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、硫酸バリウム、マイカ（雲母）、及びケイソウ土などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。カーボンブラックとしては、用途に応じて適宜選択して使用することができる。カーボンブラックとしては、ISAF級及びFEF級などが好ましい。シリカとしては、例えば、結晶性シリカ、沈殿シリカ、非晶質シリカ（例えば、高温処理シリカ）、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、及び溶融シリカなどが挙げられる。特に、シリカは、カーボンブラックと同様に、カーボングル（バウンドラバー）を生成することが知られており、必要に応じて好適に用いることができる。クレイとしては、ハードクレイ、ろう石クレイ、カオリンクレイ、及び焼成クレイなどが挙げられる。

[0034] 可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、アジピン酸ジオクチル（DOA）、コハク酸イソデシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、トリメリット酸エステル、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、及びアジピン酸ブチレングリコールポリエステル、ナフテンオイルなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0035] 軟化剤としては、具体的には、例えば、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、石油樹脂、植物油、及び液状ゴムなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0036] 老化防止剤としては、例えば、N－（１，３－ジメチルブチル）－N′－フェニル－p－フェニレンジアミン（６ＰＰＤ）、N，N′－ジナフチル－p－フェニレンジアミン（ＤＮＰＤ）、N－イソプロピル－N′－フェニル－p－フェニレンジアミン（ＩＰＰＤ）、スチレン化フェノール（ＳＰ）、及び２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体（ＲＤ）などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
- [0037] 有機系活性剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
- [0038] 酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）、ブチルヒドロキシアニソール（ＢＨＡ）が挙げられる。
- [0039] 帯電防止剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物が挙げられる。
- [0040] 難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルブロマイド－ポリエーテル、及び臭素化ポリエーテルなどが挙げられる。また、非ハロゲン系難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、トリクレジル・ホスフェート、及びジフェニルクレジル・ホスフェートが挙げられる。
- [0041] 架橋促進剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができる。ゴム用助剤としては、例えば、亜鉛華；ステアリン酸、オレイン酸、これらのＺｎ塩を用いることができる。
- [0042] 接着剤としては、例えば、トリアジンチオール系化合物（例えば、２，４，６－トリメルカプト－１，３，５－トリアジン、６－ブチルアミノ－２，４－ジメルカプト－１，３，５－トリアジン）、レゾルシン、クレゾール、レゾルシン－ホルマリンラテックス、モノメチロールメラミン、モノメチロール尿素、エチレンマレイミド、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバ

ルト、バーサチック酸コバルト、及びドデカン酸コバルトなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

[0043] 本発明の組成物はワックスを含有するのが好ましい。

ワックスは特に制限されないが、例えば、植物性ワックス（ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ジャパンワックス、ウルシろう、サトウキビろう、パームろう等）、鉱石系ワックス（モンタンワックス、オゾケライトとセレシン、オイルシェルより得られるワックス等）、動物性ワックス（蜜ろうワックス等）などが挙げられる。なかでも、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスが好ましい。

本発明の組成物においてワックスの含有量は特に制限されないが、上述したジエン系重合体100質量部に対して、2質量部以上であることが好ましい。上限は特に制限されないが、10質量部以下であることが好ましい。

[0044] <ゴム組成物の調製方法>

本発明の組成物は、従来公知の製造方法により製造できる。例えば、上述した各成分を、バンバリーミキサー、及びニーダーなどの密閉式混合機、ロールなどの混練ロール機、押出し機、及び二軸押出機などを用いて混練する方法が挙げられる。

[0045] [積層体]

本発明の積層体は、金属表面を有する補強層と、上記金属表面上に設けられたゴム層とを備える。ここで、ゴム層は、上述した本発明の組成物を用いて形成される。

上述のとおり、本発明の組成物は金属表面に対して優れた接着性を示すため、本発明の積層体はホース（特に、高圧ホース、油圧ホース）に好適に用いられる。

[0046] [ホース]

以下、本発明の積層体がホースである場合について詳述する。

図1は、本発明のホースの一実施態様の一部破断斜視図である。図1に示すように、ホース1は、円筒状に形成され、内部を流体が通過する内部ゴム

層 1 1 と、内部ゴム層 1 1 の外側に設けられる補強層 1 2 と、補強層 1 2 の外側に設けられる外部ゴム層 1 3 とを有する。ここで、補強層 1 2 は金属表面を有する。また、内部ゴム層 1 1 及び／又は外部ゴム層 1 3 は上述した本発明の組成物を用いて形成される。補強層 1 2 は、内部ゴム層 1 1 と外部ゴム層 1 3 との間に挟みこまれるように配設されている。内部ゴム層 1 1、補強層 1 2、及び外部ゴム層 1 3 は、内部ゴム層 1 1 及び外部ゴム層 1 3 の加硫により接着固定される。

以下では、まず各層について述べ、その後、本発明のホースを製造する具体例について詳述する。

[0047] <補強層>

補強層は、ホースの強度を保持するための層であり、ゴム層との接着性の観点から、金属表面を有する。補強層は、鋼線材が編みこまれたワイヤブレードであり、ワイヤの表面がブラスめっきされているのが好ましい。なお、図 1 に示した例では、補強層を一層としているが、層間に中間ゴム層が配置された複数の補強層を設けるようにしてもよい。補強層は、ワイヤブレードのほか、内部ゴム層周囲に鋼線材ワイヤをらせん状に巻きつけたスパイラルワイヤとして形成されたものであってもよい。補強層を形成する材料及び編み方や織り方又は巻き付け方は用途に応じて、例えば、耐圧力に応じて、適宜選択することができる。油圧ホースなどにおいては、ワイヤブレードにより補強層を形成することが好ましい。補強層は、ワイヤを編み上げた、編組構造又はスパイラル構造を有するのが好ましい。

[0048] ワイヤ材料としては、例えば、ピアノ線（炭素鋼）、硬鋼線及びステンレス鋼線などが挙げられる。ワイヤ材料としては、加工性及び強度などの観点からピアノ線（炭素鋼）及び硬鋼線が特に好ましい。

[0049] 補強層は、ゴム層との接着性を高めるために、表面が金属めっきされるのが好ましい。この金属めっきは、ピアノ線及び硬鋼線にブラス（真鍮）コーティングが施されたものである。ブラスコーティングでは、銅が鋼ワイヤ上にめっきされ、亜鉛が銅の上にめっきされ、熱拡散処理を加えてブラスコ

ティングを形成する。

[0050] <ゴム層>

ゴム層は上述した本発明の組成物を用いて形成される。耐候性の観点から、少なくとも外部ゴム層は上述した本発明の組成物を用いて形成されるのが好ましい。内部ゴム層は、耐油性に優れたアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）を主成分とするゴム組成物を用いて形成するのが好ましい。

[0051] 本発明の組成物を用いてゴム層を形成する方法は特に制限されないが、例えば、補強層の金属表面上にゴム組成物の層を形成してから、加硫する方法などが挙げられる。加硫によって、硫黄などの加硫剤によってゴム同士が架橋され、弾性と引っ張り強さが付与されると共に、補強層との界面で金属と加硫剤（例えば、硫黄）とが結合してゴム層と補強層とが接着される。

[0052] 加硫剤として硫黄を用いる場合、硫黄は、ゴム組成物としてのコンパウンドを形成する際に、他の材料とともに配合しておくことが好ましい。なお、硫黄の配合は、硫黄によりジエン系重合体を形成する分子鎖同士が硫黄により架橋され、ゴム層と補強層との界面における金属と硫黄との結合などによりゴム層と補強層とが接着される限りにおいては、コンパウンド調製時の配合に限定されない。

[0053] 加硫方法としては、硫黄の存在下でゴム組成物を所定温度で所定時間加熱処理する方法などが挙げられる。加硫温度としては、130℃以上180℃以下が好ましい。加硫時間としては、30分以上240分以下が好ましい。この範囲の温度と時間との組み合わせによって、より優れた物性、例えば弾性、引張強度、外観、ゴム－金属界面の接着性及びゴム－金属界面のゴム付きを得ることができる。

加硫方式としては、例えば、補強層の金属表面上にゴム組成物の層を形成してから、高圧容器内に封入して蒸気缶内で架橋するスチーム加硫方式、ナイロン布などで覆ったものを熱風乾燥炉内で加硫するオープン加硫方式などが挙げられる。一般的に、スチーム加硫方式はバッチ式処理であり、オープン加硫方式は連続式処理である。生産性の観点から、連続式処理であるオー

ブン加硫方式が好ましい。

なお、従来公知の他の加硫方式によるゴム製品の製造にも好適に使用できることはいうまでもない。他の加硫方式としては、例えば、プレス加硫、蒸気加硫、及び温水加硫などを挙げることができる。

[0054] 上記内部ゴム層の厚みは、例えば、0.2 mm以上4.0 mm以下が好ましく、0.5 mm以上2.0 mm以下がより好ましい。同様に、上記外部ゴム層の厚みは、例えば0.2 mm以上4.0 mm以下が好ましく、0.5 mm以上2.0 mm以下がより好ましい。

[0055] <製造方法>

以下、図2及び図3を参照して、本発明のホースを製造する方法の具体例について説明する。

図2は、本発明のホースを製造する製造工程の一実施態様の説明図であり、図3は、本発明のホースを製造する製造工程のうち加硫工程の一実施態様の説明図である。

[0056] 図2に示すように、ホースは、内部ゴム層11を形成するゴム材の押出し工程（ステップS101）、補強層12の編上げ工程（ステップS102）、外部ゴム層13の押出し・加硫工程（ステップS103）、及び、マンドレル101の抜き出し工程（ステップS104）により得られる。製造されたホースは、水圧検査、さらに検査巻取り工程を経て、梱包、出荷される。

[0057] まず、ステップS101においては、巻出機100から繰り出したマンドレル101の外周面に、第1押出機102により未加硫内部ゴム層103を被覆する。未加硫内部ゴム層103は、巻取捲出機104に巻き取る。

[0058] 次に、ステップS102において、巻取捲出機104から繰り出した未加硫内部ゴム層103を覆うように、編組機105により編組して補強層を形成した補強層付未加硫内部ゴム層106を巻取捲出機107に巻き取る。この補強層のコードには、金属ワイヤが用いられる。金属ワイヤは、ゴムとの接着性を良好にするために真鍮をめっきした鋼線が用いられる。なお、補強層は、金属ワイヤをマンドレル101の周囲に形成した未加硫内部ゴム層1

１０３の周囲にスパイラルに巻き回すことにより形成してもよい。

[0059] 次に、ステップＳ１０３においては、巻取捲出機１０７から繰り出した補強層付未加硫内部ゴム層１０６の補強層の上に、第２押出機１０８により未加硫の外部ゴム層を被覆してホース前駆体１０９を形成し、形成したホース前駆体１０９を巻取機１１０に巻き取る。ここでは、ホース前駆体１０９が、第２押出機１０８を出てから巻取機１１０に巻き取られる間に、加硫装置１１１により加硫工程を実施して加硫したホースを巻取機１１０で巻き取っているが、加硫工程は、ホース前駆体１０９を巻取機１１０で巻き取ったあとに設けてもよい。また、加硫装置１１１の前後には、ナイロン布などの保護布をホース前駆体１０９へ脱着するためのラッピング装置１１３及びアンラッピング装置１１４が設けられている。なお、図２においては、ラッピング装置１１３によりナイロン布が巻かれたナイロン布付ホース前駆体１１５は、加硫後、ナイロン布を取り外す前のナイロン布付ホース１１２となる。加硫工程については後述する。

[0060] 次に、ステップＳ１０４においては、加硫後、巻取機１１０から巻き出したアンラッピングしたホース１１６からマンドレル拔出装置１１７により、マンドレル１０１を抜き取ってホース１１８が完成する。

[0061] 図３に示すように、第２押出機１０８を出たホース前駆体１０９は、ラッピング装置１１３によって周囲にナイロン布１１９が巻き回される。ナイロン布１１９で被覆されたナイロン布付ホース前駆体１１５は、加硫装置１１１内に搬入される。加硫装置１１１は、熱風１２０により加硫を進行させる熱風循環型の連続加硫装置である。この加硫方式は、オープン加硫方式である。加硫方式はスチーム加硫方式などオープン加硫方式以外の加硫方式であってもよいが、生産性向上の観点から、オープン加硫方式であることが好ましい。

[0062] 図４は、加硫装置に投入されるマンドレル周囲の層構造の一例を説明する部分断面図である。図４に示すように、マンドレル１０１周囲には、未加硫内部ゴム層１０３が形成されて、更にその周囲には補強層１２が形成され、

更にその周囲には未加硫外部ゴム層 1 2 1 が形成されている。未加硫外部ゴム層 1 2 1 の周囲には、ナイロン布 1 1 9 が巻き付けられており、この状態で加熱されて加硫工程が進行する。

[0063] 上述したように、加硫温度は 1 3 0 °C 以上 1 8 0 °C 以下、加硫時間すなわち加硫装置 1 1 1 内における加硫時間は 3 0 分以上 2 4 0 分以下であることが好ましい。この温度範囲及び加硫時間において、内部ゴム層及び外部ゴム層と補強層との接着性がより良好なホースが得られる。ここでは、上述した本発明の組成物を用いて内部ゴム層及び／又は外部ゴム層を形成することにより、内部ゴム層及び／又は外部ゴム層と金属製の補強層との接着性が良好なホースを製造することができる。

[0064] また上記実施態様においては、連続処理方式による製造工程を例示したが、ゴム層と補強層とを別工程で製造した後貼り合わせる方法によっても製造できる。

[0065] <用途>

本発明のホースは、様々な用途に適用することができる。本発明のホースの用途としては、例えば、自動車用エアコンホース、パワーステアリングホース、建設車両の油圧系などに用いられる油圧ホースなどとして好適に用いることができる。

[0066] また、例えば、コンベヤベルトなど他のゴム積層体においても同様に用いることができる。

実施例

[0067] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0068] <ゴム組成物の調製>

バンバリーミキサーを用いて、下記表 1 に示される成分を下記表 1 に示される割合（質量部）で混練し、ゴム組成物を調製した。

なお、表 1 中、S B R の量について、上段の値は S B R（油展品）の量（単位：質量部）であり、下段の値は、S B R に含まれる S B R の正味の量（

単位：質量部）である。

[0069] ＜ホースの作製＞

まず、外径34 mmのマンドレル上に、ブラスめっきワイヤをブレード状に巻き付けて金属表面を有する補強層を形成した。次に、補強層の金属表面上に、得られた各ゴム組成物から調製した厚さ2.5 mmの未加硫シートを貼り合わせた。さらに、未加硫シートの外側を覆うようにナイロン66製のキュアリングテープ（保護布）を巻きつけ、スチーム加硫方式（142℃のスチーム缶内、90分間）又はオープン加硫方式（142℃の常圧オープン内、135分間）で加硫を行った。このようにして、金属表面を有する補強層と補強層の金属表面上に設けられたゴム層（外側ゴム層）とを備えるホースを得た。

[0070] ＜接着性の評価＞

得られたホース（スチーム加硫方式、オープン加硫方式）について剥離力（kN/m）及びゴム付き（％）を評価した。結果を表1に示す（湿熱老化試験前）。

ここで、剥離力（kN/m）とは、補強層から外側ゴム層を剥離（剥離速度50 mm/分）するとき要する単位幅（m）あたりの力の大きさ（kN）である。

また、ゴム付きとは、外側ゴム層を剥離したときに外側ゴム層が補強層表面に残留している割合であって、補強層表面積全体に対する残留ゴム層の面積比率を百分率で表したものである。

剥離力（kN/m）及びゴム付き（％）の数値は、10回測定した平均値である。

接着性の観点から、剥離力が3.5 kN/m以上、かつ、ゴム付きが70％以上であることが好ましい。

[0071] また、得られたホース（スチーム加硫方式、オープン加硫方式）を湿熱環境（50℃、相対湿度95％）下に1週間放置した後に、同様に接着性を評価した。結果を表1に示す（湿熱老化試験後）。

[0072] <耐ブルーム性の評価>

得られたホース（オープン加硫方式、湿熱老化試験前）を25℃の環境下に6週間放置した。その後、外側ゴム層の表面を観察又は実際に触って、以下の基準でワックスの耐ブルーム性を評価した。結果を表1に示す。A又はBであることが好ましく、Aであることがより好ましい。

- ・ A：加硫した時とほぼ同じでブルームは見られない。
- ・ B：わずかにワックスのブルームが見られる。
- ・ C：ワックスのブルームが顕著に確認される。

[0073]

[0074] 上記表 1 に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・ S B R : スチレンブタジエンゴム (T a i p o l 1 7 2 3) (油展品 : ゴム 1 0 0 質量部に対して油展オイル 3 7 . 5 質量部を含む。S B R の正味は 7 2 . 7 質量%。)
- ・ B R : ブタジエンゴム (N I P O L B R 1 2 2 0)
- ・ C . B : I S A F 級カーボンブラック (ショウブラック N 2 2 0、キャボットジャパン社製)
- ・ 可塑剤 : アロマ系オイル (A / O M I X 2 0 1 0、三共油化工業社製)
- ・ 酸化亜鉛 : 酸化亜鉛 3 種 (正同化学工業社製)
- ・ ステアリン酸 : ステアリン酸
- ・ 老化防止剤 : N - フェニル - N' - (1 , 3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン (オゾノン 6 C、精工化学社製)
- ・ W A X 1 : マイクロクリスタリンワックス (H I - M I C - 1 0 8 0、日本精蠟社製)
- ・ W A X 2 : パラフィンワックス (O Z O A C E - 0 0 1 5、日本精蠟社製)
- ・ 脂肪酸エステル : 脂肪酸エステル (ニューエイド E G - R O L L、精工化学社製)
- ・ 多価アルコール : グリセリン (分子量 : 9 2、沸点 : 2 9 0 ° C、精製グリセリン、阪本薬品工業社製)
- ・ 硫黄 : 硫黄 (細井化学工業社製)
- ・ 加硫促進剤 1 : N - t - 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 N S - P、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 (ソクシノール D - G、住友化学社製)

[0075] 表 1 から分かるように、多価アルコールを含有しない比較例 1 と比較して、多価アルコールを所定量含有する実施例 1 ~ 5 は、スチーム加硫方式で加

硫した場合だけでなく、オープン加硫方式で加硫した場合にも優れた接着性を示した。また、加硫後に湿熱環境下に放置した場合にも優れた接着性を示した。なかでも、多価アルコールの含有量がジエン系重合体 100 質量部に対して 10 質量部以下である実施例 1～4 は、優れた耐ブルーム性を示した。そのなかでも、多価アルコールの含有量がジエン系重合体 100 質量部に対して 2.5 質量部以上である実施例 4 は、オープン加硫方式で加硫した場合により優れた接着性を示した。

[0076] 一方、多価アルコールを含有するが、多価アルコールの含有量がジエン系重合体 100 質量部に対して 0.5 質量部未満である比較例 2 は、比較例 1 と同様、オープン加硫方式で加硫した場合の接着性が不十分となった。また、多価アルコールを含有するが、多価アルコールの含有量がジエン系重合体 100 質量部に対して 14 質量部を超える比較例 3 は、スチーム加硫方式で加硫した場合の接着性が不十分となった。

また、多価アルコールを含有する代わりに、硫黄の含有量を増やした比較例 4 及び 5 は、加硫（オープン加硫方式）後に湿熱環境下に放置した場合の接着性が不十分となった。

符号の説明

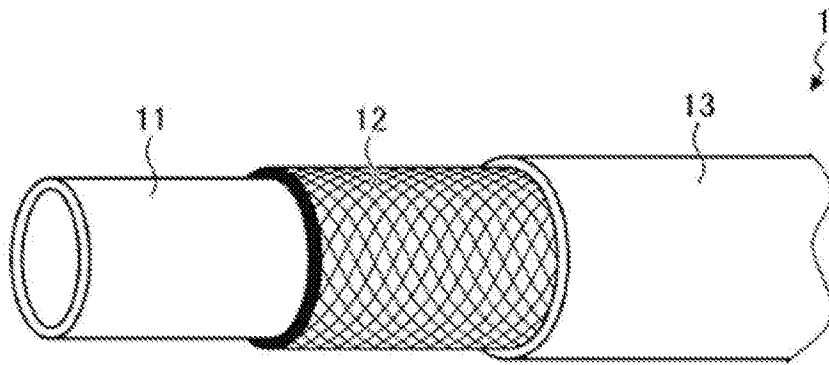
- [0077]
- 1 ホース
 - 1 1 内部ゴム層
 - 1 2 補強層
 - 1 3 外部ゴム層
 - 1 0 0 巻出機
 - 1 0 1 マンドレル
 - 1 0 2 第 1 押出機
 - 1 0 3 未加硫内部ゴム層
 - 1 0 4 巻取捲出機
 - 1 0 5 編組機
 - 1 0 6 補強層付未加硫内部ゴム層

- 1 0 7 巻取捲出機
- 1 0 8 第2押出機
- 1 0 9 ホース前駆体
- 1 1 0 巻取機
- 1 1 1 加硫装置
- 1 1 2 ナイロン布付ホース
- 1 1 3 ラッピング装置
- 1 1 4 アンラッピング装置
- 1 1 5 ナイロン布付ホース前駆体
- 1 1 6 ホース
- 1 1 7 マンドレル拔出装置
- 1 1 8 ホース
- 1 1 9 ナイロン布
- 1 2 0 熱風
- 1 2 1 未加硫外部ゴム層

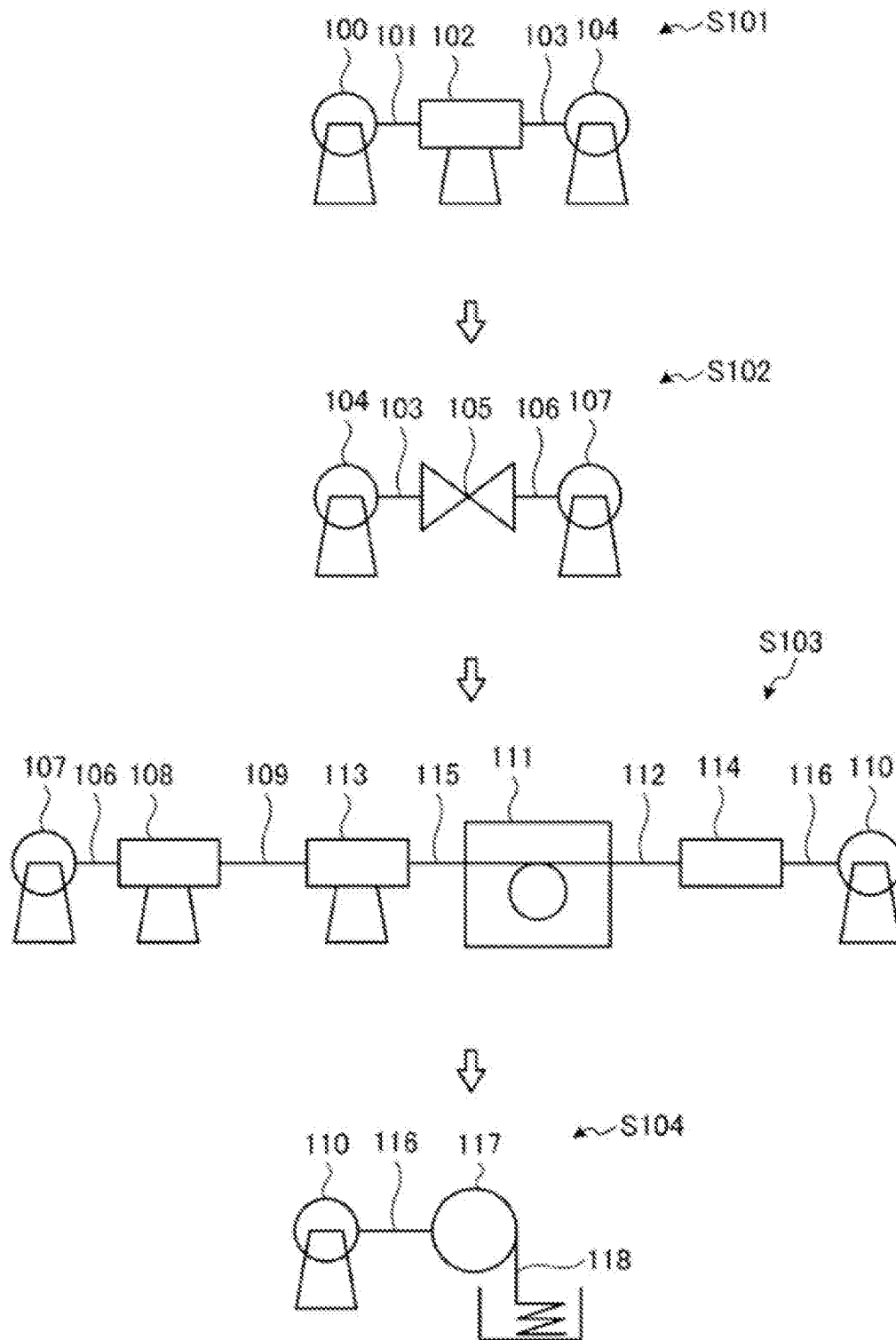
請求の範囲

- [請求項1] ブタジエンゴムを含むジエン系重合体と、多価アルコールとを含有し、
 前記多価アルコールの含有量が、前記ジエン系重合体 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 14 質量部以下である、ゴム組成物。
- [請求項2] 前記多価アルコールが、グリセリンである、請求項 1 に記載のゴム組成物。
- [請求項3] さらに、ワックスを含有し、
 前記ワックスの含有量が、前記ジエン系重合体 100 質量部に対して、2 質量部以上である、請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 金属表面を有する補強層と、前記金属表面上に設けられたゴム層とを備え、
 前記ゴム層が、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いて形成された、積層体。
- [請求項5] 前記補強層が、ワイヤを編み上げた、編組構造又はスパイラル構造を有する、請求項 4 に記載の積層体。
- [請求項6] ホースである、請求項 4 又は 5 に記載の積層体。

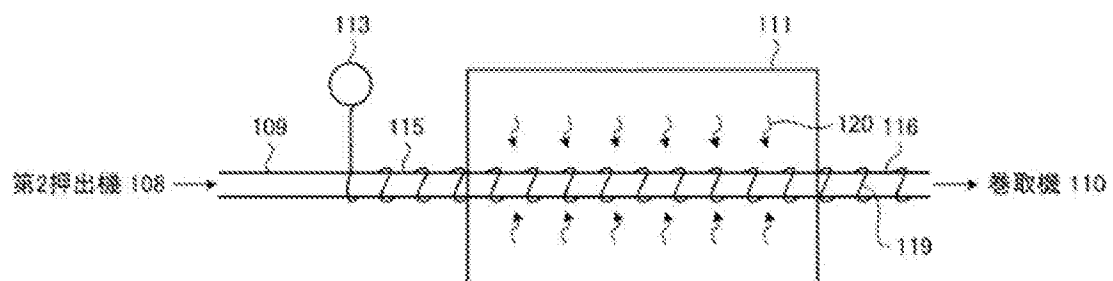
[図1]



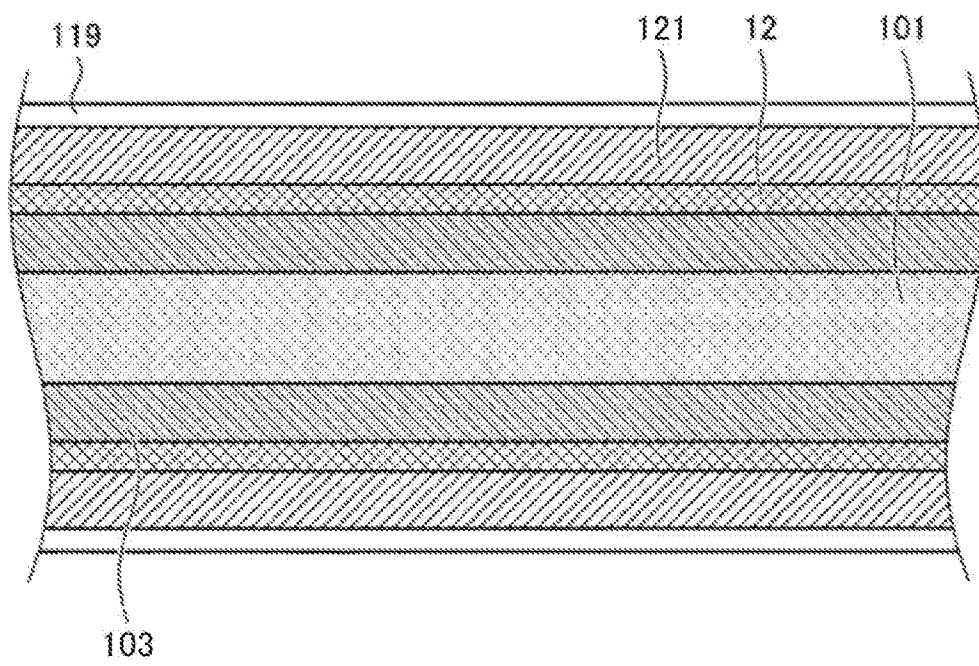
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L91/06(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)

C08L9/00, B32B1/08, C08K5/053, C08L91/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

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 2008-74926 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0006], [0012], [0013], [0016] to [0021], [0026] to [0027], [0031] to [0032]; examples 1, 2, 15; comparative examples 2, 5 (Family: none)	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 11-199711 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims; paragraphs [0001] to [0003]; example 1; prior art example 1 (Family: none)	3 1, 2, 4-6

☒ 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
22 December 2016 (22.12.16)

Date of mailing of the international search report
10 January 2017 (10.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-213129 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; examples 1, 2, 4; comparative examples 2, 5, 6 (Family: none)	1-3 4-6
X A	JP 2008-150435 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0012], [0020]; examples 1, 2; comparative examples 3, 5, 8 (Family: none)	1-3 4-6
X A	CN 102585308 A (KUNMING CAILILAI TRADE CO., LTD.), 18 July 2012 (18.07.2012), claims; examples (Family: none)	1, 2 3-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L91/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L9/00, B32B1/08, C08K5/053, C08L91/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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 2008-74926 A（横浜ゴム株式会社）2008.04.03, [特許請求の範囲], [0006], [0012], [0013], [0016]-[0021], [0026]-[0027], [0031]-[0032], 実施例 1, 2, 15, 比較例 2, 5（ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 11-199711 A（横浜ゴム株式会社）1999.07.27, [特許請求の範囲], [0001]-[0003], 実施例 1, 従来例 1（ファミリーなし）	3 1, 2, 4-6
X A	JP 2013-213129 A（横浜ゴム株式会社）2013.10.17, [特許請求の範囲], 実施例 1, 2, 4, 比較例 2, 5, 6（ファミリーなし）	1-3 4-6

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

22.12.2016

国際調査報告の発送日

10.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-150435 A (東洋ゴム工業株式会社) 2008.07.03, [特許請求の範囲], [0012], [0020], 実施例 1, 2, 比較例 3, 5, 8 (ファミリーなし)	1-3 4-6
X A	CN 102585308 A (KUNMING CAILILAI TRADE CO., LTD) 2012.07.18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-6