(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6007818号
(P6007818)

(45)発行日　平成28年10月12日(2016.10.12)　(24)登録日　平成28年9月23日(2016.9.23)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 9/02	(2006.01)	C08L	9/02
C08L 61/06	(2006.01)	C08L	61/06
C08K 5/40	(2006.01)	C08K	5/40
C08K 3/06	(2006.01)	C08K	3/06
C08K 5/3415	(2006.01)	C08K	5/3415

請求項の数 5　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-25663(P2013-25663)
(22)出願日　平成25年2月13日(2013.2.13)
(65)公開番号　特開2014-152311(P2014-152311A)
(43)公開日　平成26年8月25日(2014.8.25)
審査請求日　平成27年12月16日(2015.12.16)

(73)特許権者　000005278
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　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(74)代理人　100157831
弁理士　正木　克彦

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)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ブラスめっきワイヤからなる補強層を有するゴムホースで、前記補強層のブラスめっきワイヤと直接接着するゴム層を形成するゴム組成物であって、
ゴム成分１００質量部の内、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）を８０質量部以上含み、このゴム成分１００質量部に対して、フェノール樹脂を１～４質量部、加硫促進剤としてテトラベンジルチウラムジスルフィド及び／又はテトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィドを１～５質量部、ビスマレイミドを１～５質量部含有してなることを特徴とするホース用ゴム組成物。
【請求項２】
硫黄を１．５～３質量部含有する請求項１記載のホース用ゴム組成物。
【請求項３】
酸化亜鉛（亜鉛華）を０．５～１０質量部含有する請求項１又は２記載のホース用ゴム組成物。
【請求項４】
少なくとも内管ゴムと、該内管ゴムの外側に形成されたブラスめっきワイヤからなる補強層とを具備するホースにおいて、上記内管ゴムを請求項１～３のいずれか１項に記載のゴム組成物で形成してなることを特徴とするホース。
【請求項５】
油圧駆動装置の作動油が充填される油圧ホースである請求項４記載のホース。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はブラスめっきワイヤとの接着性に優れ、特に油圧ホースの内管ゴムに好適に用いることのできるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて製造されたホースに関する。
【背景技術】
【０００２】
油圧ホースの内管ゴムには、一般的に耐油性、耐熱性に優れるアクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）が用いられ、また、内管ゴムの外側に積層される補強層にはブラスめっきワイヤが一般的に用いられている。しかしながら、上記ＮＢＲと上記ブラスめっきワイヤは必ずしも接着性が十分ではなく、使用中に屈曲や振動等が加わることにより界面で剥離してしまうことがあり、早期の製品破損の原因となり得る。
【０００３】
この場合、接着性を向上させるには、硫黄の配合量の増加が有効であるが、硫黄の配合量が多いとゴム中で架橋が多く形成され、耐熱性が低下することとなり、この手法は現実的ではない。このため、耐熱性を維持できる硫黄の配合量で良好な接着性を得るため、フェノール樹脂や無水マレイン酸変性ポリマーを配合してブラスめっき上の官能基と水素結合を形成させる方法（特許文献１：特開昭５８－７２４３６号公報、特許文献２：特開昭５９－１６２６４８号公報）等が提案されている。
【０００４】
しかしながら、これらの助剤を用いる方法では、コストアップや作業性低下等の不都合を招くことになる。例えば、上記フェノール樹脂を用いる手法では、ゴム硬度が上昇して、耐疲労性の低下を招く可能性があり、上記変性ポリマーを用いる手法では、変性ポリマーの官能基により、未加硫及び加硫ゴムの表面タッキネスが過度に上昇してしまい、作業性や商品の外観等に悪影響を及ぼすおそれがある。
【０００５】
そこで、これらの課題を解決して良好な接着性を得る方策として、接着助剤を用いずに、テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、テトラメチルチウラムモノスルフィド（ＴＭＴＭ）、テトラエチルチウラムジスルフィド（ＴＥＴＤ）、テトラブチルチウラムジスルフィド（ＴＢＴＤ）等のチウラム系化合物を加硫促進剤として用いることにより、上記の不都合を生じることなくブラスめっきワイヤと良好に接着するゴム組成物が提案されている（特許文献３：特開２０１０－２５４８７６号公報）。
【０００６】
しかしながら、上記チウラム系化合物は、有害物質のニトロソアミンの発生や変異原性が懸念され、環境的なリスクが高い材料である。また、チウラム系化合物を用いて接着性を向上させたゴム組成物で内管ゴムを形成したホースは、内管ゴムのバルヂ（金具加締め部のゴム膨れ）が発生しやすいことも判明している。
【０００７】
このように、ホース用のゴム組成物につき、ブラスめっきワイヤとの接着性を向上させるため種々の提案がなされているが、未だ解決が望まれる上記課題を有しており、これら課題の解決が望まれる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開昭５８－７２４３６号公報
【特許文献２】特開昭５９－１６２６４８号公報
【特許文献３】特開２０１０－２５４８７６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ブラスめっきワイヤとの良好な接着性を得ることができ、しかも環境的リスクやバルヂについての問題も解決し得るゴム組成物、特に油圧ホースの内管ゴムとして好適に使用できるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたホースを提供することを目的とする。

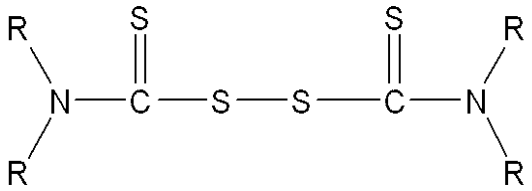
【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行ったところ、加硫促進剤として下記一般式（１）で示されるチウラム系化合物、特にテトラベンジルチウラムジスルフィド及び／又はテトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィドを用いることにより、有害物質であるニトロソアミンの発生を可及的に防止することができ、かつ、その配合量を適正化すると共に適量のフェノール樹脂を併用することにより、十分なブラスめっきワイヤとの接着性も得られることを見出した。また、更に検討を進めた結果、共架橋剤として適量のビスマレイミドを添加することにより、ホースの内管ゴムとした際のバルヂの発生を可及的に防止し得ることを見出し、更に硫黄や亜鉛華などの配合剤につきその適正量を検討して、本発明を完成したものである。

【００１１】

【化１】



・・・（１）

（ただし、式中Ｒは炭素数６以上のアルキル基又はアリール基であり、それぞれ異なっていても、２以上が同一であってもよい。）

【００１２】

即ち、本発明は、下記のホース用ゴム組成物、及び、該ゴム組成物を用いたホースを提供するものである。

［請求項１］ブラスめっきワイヤからなる補強層を有するゴムホースで、前記補強層のブラスめっきワイヤと直接接着するゴム層を形成するゴム組成物であって、

ゴム成分１００質量部の内、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）を８０質量部以上含み、このゴム成分１００質量部に対して、フェノール樹脂を１～４質量部、加硫促進剤としてテトラベンジルチウラムジスルフィド及び／又はテトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィドを１～５質量部、ビスマレイミドを１～５質量部含有してなることを特徴とするホース用ゴム組成物。

［請求項２］硫黄を１．５～３質量部含有する請求項１記載のホース用ゴム組成物。

［請求項３］酸化亜鉛（亜鉛華）を０．５～１０質量部含有する請求項１又は２記載のホース用ゴム組成物。

［請求項４］少なくとも内管ゴムと、該内管ゴムの外側に形成されたブラスめっきワイヤからなる補強層とを具備するホースにおいて、上記内管ゴムを請求項１～３のいずれか１項に記載のゴム組成物で形成してなることを特徴とするホース。

［請求項５］油圧駆動装置の作動油が充填される油圧ホースである請求項４記載のホース。

【００１３】

本発明のゴム組成物は、加硫促進剤として上記式（１）で示される特定のチウラム系化合物を用いると共に、その添加量を適正化し、これとフェノール樹脂の添加により、耐油性等の諸特性や取扱い性などを低下させることなく、油圧ホースの補強材として使用するブラスめっきワイヤと強固に接着可能で、しかもニトロソアミン発生による環境的リスクの問題も可及的に解消し得、油圧ホースの内管ゴムとして好適に使用できるものである。

【００１４】

従って、本発明ゴム組成物によりホースの内管ゴムを形成することにより、この内管ゴ

ムと補強層のブラスめっきワイヤとが強固に接着されることから、過酷な使用時でも両者が剥離することのない耐久性に優れたホースとすることができる。しかも、ゴムのコストアップにつながる接着助剤の添加量を適正化したため、コスト的に優れたものとすることができ、更には、各種接着助剤の配合によるゴムの硬度上昇、作業性の低下及び加硫速度遅延等の接着性以外のゴム物性への悪影響の懸念もない上、従来のチウラム系化合物を用いた場合にようにニトロソアミン発生による環境的リスクを負うこともない。また、共架橋剤としてビスマレイミドを適量添加した場合、バルヂの発生をより効果的に抑制することができ、信頼性の高いホースを得ることができるものである。

【発明の効果】

【００１５】

本発明のゴム組成物によれば、加硫促進剤としてチウラム系化合物を用いて、コストや作業性の問題を生じることなく、油圧ホースの補強材として使用するブラスめっきワイヤに対して優れた接着性を得ることができ、しかも従来からのチウラム系化合物を用いた場合のようにニトロソアミンによる環境的リスクの問題を生じない。更に、従来のチウラム系化合物を用いた場合に見られたバルヂの発生も可及的に防止することが可能である。よって、本発明ゴム組成物を油圧ホースの内管ゴムに用いることにより、耐久性、信頼性、コストパフォーマンスに優れ、しかも環境的リスクの少ない油圧ホースを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明に係る油圧ホースの一実施例を示す概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本発明のホース用ゴム組成物は、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）を所定の割合で含むゴム成分を用いると共に、加硫促進剤として上記一般式（１）で示される特定のチウラム系化合物を所定量含み、かつフェノール樹脂を所定量含有するものであり、特に、図１に示された油圧ホース１において内面ゴム層２を形成するゴムとして好適に用いられるものである。

【００１８】

上記ゴム成分としては、ＮＢＲを含む。その際、ＮＢＲのゴム成分中における割合は、ゴム成分１００質量部の内、８０質量部以上とされ、好ましくは９０質量部以上、更に好ましくは１００質量部とされる。該ＮＢＲの割合が上記範囲より少ない場合は、接着性の低下を招くおそれがある。

【００１９】

上記ＮＢＲは、公知のものを適宜選択して使用すればよく、特に制限されるものではないが、ＮＢＲに含まれるアクリロニトリル量（ＡＮ含量）が２８～４１質量％、特に３５～４１質量％の範囲であることが好ましい。上記ＡＮ含量が４１質量％を超えると低温特性や耐疲労性の低下、及び硬度の上昇を招くおそれがあり、２８質量％未満であると要求される耐油性を達成できないおそれがある。

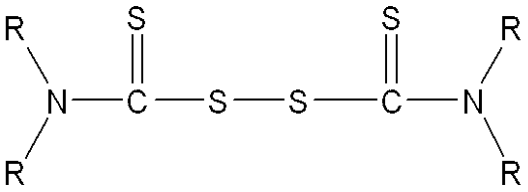
【００２０】

ゴム成分中の上記ＮＢＲ以外の部分は、公知の天然あるいは合成ゴム等を配合できる。具体的にはブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、クロロプレンゴム、イソブチレン・イソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、エポキシ化天然ゴム、アクリレートブタジエンゴム等の合成ゴム及びこれら合成ゴム又は天然ゴムの分子鎖末端が変性されたもの等を挙げることができ、これらの中から１種又は２種以上を適宜選択して使用すればよい。上記のゴムを配合量する場合は、ゴム成分１００質量部の内２０質量部以下、特に１０質量部以下とすることが好ましい。

【００２１】

本発明では、加硫促進剤として下記一般式（１）で示されるチウラム系化合物が用いられる。

【化３】



・・・（１）

（ただし、式中Ｒは炭素数６以上のアルキル基又はアリール基であり、それぞれ異なっていても、２以上が同一であってもよい。）

【００２２】

この場合、上記式（１）中のＲは、上記のように、炭素数６以上のアルキル基、又はアリール基である。これらＲは、上記のように、４つそれぞれが異なっていても、２以上が同一であってもよく、４つのＲが全て同一であってもよい。

【００２３】

このような、チウラム系化合物としては、特に限定されるものではないが、テトラベンジルチウラムジスルフィド（ＴＢＺＴＤ）、テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィドが好ましく用いられる。これらチウラム系化合物は、市販品を用いることができ、例えば、大内新興化学工業（株）製のノクセラーＴＢＺＴＤ（ＴＢＺＴＤ）、ノクセラーＴＯＴ－Ｎ（テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド）等を用いることができる。

【００２４】

この一般式（１）で示されるチウラム系化合物は加硫促進剤として用いられ、ゴム組成物のブラスめっきワイヤ等の補強材との接着性を効果的に向上させることができると共に、これを用いた加硫物からニトロソアミンを実質的に揮発発生させることがなく、環境リスクの低いゴム加硫物を得ることができるものである。このチウラム系化合物の配合量は上記ゴム成分１００質量部に対して１～５質量部とされ、好ましくは２～４質量部とされる。配合量が１質量部未満であると良好な接着性が得られず、また十分な加硫速度が得られずに生産性に著しく悪影響を及ぼすおそれがある。更に、高温弾性率が低下してバルヂの発生を十分に抑制できない場合もある。一方、５質量部を超えると加硫後のゴム表面にブルームが多量に発生しやすくなり、またコスト的にも不利である。更にスコーチタイムも短くなり、スコーチ安定性の低下を招く場合もある。

【００２５】

なお、本発明のゴム組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で、チウラム系化合物以外のチアゾール系（２－メルカプトベンゾチアゾール：ＭＢＴ、ジベンゾチアゾイルジスルフィド：ＭＢＴＳなど）、グアニジン系（ジ－ｏ－トリルグアニジン：ＤＯＴＧ、１，３－ジフェニルグアニジン：ＤＰＧなど）、スルフェンアミド系（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾイルスルフェンアミド：ＣＢＳ、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド：ＢＢＳなど）の加硫促進剤を配合することもできる。これらチウラム系化合物以外の加硫促進剤を配合する場合、その配合量はゴム成分１００質量部に対して２質量部以下の範囲で、かつ上記チウラム系化合物との合計量が５質量部以下となるようにすることが好ましい。

【００２６】

上記一般式（１）で示されるチウラム化合物は、そのままでは従来から用いられているテトラメチルチウラムモノスルフィド（ＴＭＴＭ）、テトラエチルチウラムジスルフィド（ＴＥＴＤ）、テトラブチルチウラムジスルフィド（ＴＢＴＤ）などを配合した場合に比べると接着性の向上効果にやや劣るものである。そこで、本発明ではフェノール樹脂を併せて配合することにより、接着性の低下を補って従来のチウラム化合物を用いた場合と変わらない良好な接着性を達成したものである。

【００２７】

フェノール樹脂としては、ノボラック型でもレゾール型でもよく、また未変性でも、カシューナッツ油変性、オイル変性、ロジン変性などの変性フェノール樹脂でもよく、特に

制限されるものではないが、カシューナッツ油変性フェノール樹脂等が好ましく用いられる。フェノール樹脂の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１～４質量部とされ、好ましくは２～３質量部である。フェノール樹脂の配合量が１質量部未満であると十分な接着性が得られない場合があり、一方５質量部を超えると高温弾性率が低下してバルヂの発生を抑制し得なくなる場合があり、またスコーチタイムが短くなりスコーチ安定性が低下する。

【００２８】

フェノール樹脂を大量に添加すると常温の硬度が上昇し、耐疲労性の低下を招く可能性があるが、本発明においては添加量を最小限に抑えてその影響を可及的に小さくしたものである。また、本発明者の検討によれば、フェノール樹脂を添加すると、常温の硬度が上昇する一方で、高温では弾性率が下がり、バルヂに悪影響を及ぼすおそれがあることが知見された。そこで、本発明では、特に制限されないが、高温弾性率を向上させてバルヂの発生をより効果的に防止するため、ビスマレイミドを適量添加することが好ましい。即ち、バルヂとは、高温（８０℃程度以上）条件下での使用により金具による加締め部付近でゴム部材が膨れる現象をいうが、この膨れが大きくなると最終的にはゴム切れや割れが発生し、ホースから内容物が漏れる原因となる。この場合、このバルヂを抑えるために加締め率を下げると、ホースの固定状態や液密性が不十分となって、やはり漏れやホース抜けの原因となり、バルヂはホースの基本性能の１つである。本発明者の知見によれば、バルヂの抑制には高温下でのゴムの弾性率を向上させることが有効であり、弾性率向上のためには補強材や架橋剤（硫黄）を増量することが考えられるが、それでは粘度上昇による加工作業性の低下や耐熱性の低下が発生する。それに対し、共架橋剤としてビスマレイミドを適量添加することにより、耐熱性や加工作業性を低下させることなく高温弾性率を向上させて、バルヂの発生を効果的に抑制し得る。

【００２９】

このビスマレイミドの添加量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１～５質量部であることが好ましく、より好ましくは２～４質量部である。配合量が１質量部未満であると、十分な高温弾性率の向上効果を得ることができず、一方５質量部を超えて添加してもコストが嵩むだけで、効果の更なる向上は得られない。なお、ビスマレイミドの種類に制限はなく、共架橋剤として公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド（大内新興化学工業（株）「バルノックＰＭ」）、Ｎ，Ｎ’－（４，４’－ジフェニルメタン）ビスマレイミド（大和化成工業（株）「ＢＭＩ－ＲＢ」）、Ｎ，Ｎ’－１，２－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－１，３－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－１，４－フェニレンビスマレイミド、Ｎ、Ｎ’－（４，４’－ジフェニルメタン）ビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン等が好ましく用いられ、特にＮ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド、Ｎ、Ｎ’－（４，４’－ジフェニルメタン）ビスマレイミドがより好ましく用いられる。

【００３０】

本発明のゴム組成物には、架橋剤として硫黄を用いることができる。その配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１．５～３質量部、特に１．５～２．５質量部、更には１．５～２質量部とすることが好ましい。配合量が３質量部を超えた場合は、良好な接着性は得られるものの、耐熱性が低下してしまうおそれがあり、１．５質量部未満となった場合は、接着性が低下するおそれがある。

【００３１】

また、加硫促進剤として酸化亜鉛（亜鉛華）を配合することができる。その配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して０．５～１０質量部、特に０．５～３質量部とすることが好ましい。配合量が１０質量部を超えると、接着性の低下を招くおそれがあり、配合量が０．５質量部未満であると、加硫速度の向上効果がほとんど得られない場合がある。

【００３２】

ここで、特に制限されるものではないが、上記硫黄と亜鉛華の配合比率（硫黄／亜鉛華

（質量比））を０．４以上、特に２．０以上とすることが好ましい。なお、上限は特に制限されるものではないが６．０以下、特に３．０以下とすることが好ましい。上記配合比率が上記範囲を逸脱した場合には、接着性の低下を招くおそれがある。

【００３３】

また、本発明では上記ゴム成分に対して、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、上記以外の架橋剤（加硫剤）、加硫促進剤及び加硫促進助剤や、通常使用されているカーボン、老化防止剤、可塑剤、石油樹脂、加硫遅延剤、ワックス類、酸化防止剤、充填剤、発泡剤、オイル、滑剤、粘着付与剤、紫外線吸収剤、分散剤、相溶化剤、均質化剤等の添加剤を適宜配合することができる。

【００３４】

カーボンとしては、公知のものを使用できる。例えば、特に限定されるものではないが、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ、ＦＴ、ＭＴ等のカーボンブラックを挙げることができ、本発明においては、ＳＲＦを好適に用いることができる。また、これらのカーボンブラックは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記カーボンブラックの配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して５０～１５０質量部、特に８０～１２０質量部とすることが好ましい。配合量が１５０質量部を超えると、未加硫ゴムの粘度が上昇しすぎて、混練や圧延、押出作業性が低下するおそれがあり、５０質量部未満になると、油圧ホースとして必要な強度が得られないおそれがある。

【００３５】

老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等の１種又は２種以上を使用することができる。上記老化防止剤の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１～３質量部とすることが好ましい。

【００３６】

可塑剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、具体的には、アロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油、ヒマシ油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油、及びＤＯＡ（ジオクチルアジペート）等のエステル系可塑剤等が例示される。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。上記可塑剤の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して５～１５質量部とすることが好ましい。

【００３７】

石油樹脂としては、公知の芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂等を使用することができる。これらの石油樹脂は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、上記石油樹脂の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して１～５質量部とすることが好ましい。

【００３８】

加硫遅延剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されないが、Ｎ－シクロヘキシルチオフタルイミド（ＳａｎｔｏｇａｒｄＰＶＩ：Ｍｏｎｓａｎｔｏ社製）等が例示される。加硫遅延剤の配合量は、上記ゴム成分１００質量部に対して０．１～１質量部とすることが好ましい。

【００３９】

本発明のゴム組成物を得る際、上記各成分の配合方法に特に制限はなく、全ての成分原料を一度に配合して混練しても良いし、２段階あるいは３段階に分けて各成分を配合して混練を行ってもよい。なお、混練に際してはロール、インターナルミキサー、バンバリーローター等の混練機を用いることができる。

【００４０】

また、上記ゴム組成物を硬化させる際の加硫条件としては、特に限定されるものはないが、通常１４０～１８０℃で、１０～９０分間の加硫条件を採用することができる。

【００４１】

本発明のゴム組成物を用いて、補強層を有するゴムホースを製造する場合には、通常の

方法を採用することができる。例えば、図１に示されたように、作動油が充填されるゴム製の内面ゴム層２（内管ゴム）と、作動油の圧力に耐えるための補強層３と、これら補強層３及び内面ゴム層２が損傷を受けるのを防止する外面ゴム層４（外被ゴム）とを順次積層した油圧ホース１を製造する場合は、以下に示す方法で製造することができる。

【００４２】

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）の外側に本発明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（内管ゴム）２を形成する（内管押出工程）。次に、該内管押出工程で形成した内面ゴム層２の外側に、所定本数のブラスめっきワイヤを編み上げて補強層３を積層し（編上げ工程）、該補強層３の外側にホースの外被となるゴム組成物を押出成形し、外面ゴム層（外被ゴム）４を形成する（外被押出工程）。更に、該外被押出工程で形成した外面ゴム層４の外側を樹脂で被覆し（樹脂モールド被覆工程）、これを通常の条件で加硫する（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（マンドレル抜出工程）ことにより、内管ゴム２と外被ゴム４との間に補強層３を有する油圧ホース１となる。このようにして得られた油圧ホース１は、内管ゴム２と補強層３のブラスめっきワイヤとが強固に接着されることから、過酷な使用時でも両者が剥離することのない耐久性に優れたものとなる。また、ゴムのコストアップにつながる接着助剤を使用する必要がないため、コスト的に優れたものとすることができ、更には、各種接着助剤の配合によるゴムの硬度上昇、作業性の低下及び加硫速度遅延等の接着性以外のゴム物性への悪影響の懸念もない。

【００４３】

なお、油圧ホース１の構造は、上記のように内側から内管ゴム２、補強層３及び外被ゴム４を順次積層した３層構造としてもよいし、更に強度等が必要な場合は、特に図示しないが、上記補強層を２層とし、この２層の補強層間に中間層（中間ゴム）を配した５層構造とすることもでき、これらの構造はホースの要求特性等に応じて適宜設定すればよい。

【実施例】

【００４４】

以下、実施例，比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【００４５】

［実施例１、比較例１］

下記表１の実施例１に示す配合で常法に従って混練りし、ホース用ゴム組成物を調製して、これを基本配合とした。その際、混練操作は、まず加硫剤を除く各配合剤を原料ゴムに添加してバンバリーミキサー又はニーダーで混練し（ノンプロ練り）、これを混練機から取り出して十分に冷却した後、加硫剤を含む残りの配合剤を添加して再び上記混練機に戻して混練した（プロ練り）。得られたゴム組成物につき、下記方法で接着性、高温弾性率Ｇ’、スコーチタイム及び外観（ブルーム）を評価した。結果を表１に示す。また、従来の加硫促進剤を用いた従来配合のゴム組成物を比較例１として同様に調製し、同様に接着性、高温弾性率Ｇ’、スコーチタイム及び外観（ブルーム）を評価した。結果を表１に併記する。なお、下記の各表中の配合量は全て質量部である。

【００４６】

〔接着性（ワイヤピーリング剥離試験）〕

未加硫のゴム組成物シートの表面にブラスめっきワイヤ７本を互いに接触した状態で並べて貼り付け、１５０℃で６０分加硫した後、両端２本を除いた５本のワイヤを１本ずつ剥離した。剥離したワイヤへのゴム付き面積を、ワイヤとゴムとが接触していた面の全面にゴムが付着した状態を１００％とする百分率で表した。５本の平均を測定結果とした。

〔高温下での弾性率Ｇ’〕

Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製のラバー・プロセスア・ナライザー「ＲＰＡ２０００」を用い、ゴム組成物を１５０℃／６０分の条件で加硫し、１５０℃×１Ｈｚ×１％における弾性率Ｇ’を測定した。

〔スコーチタイム〕

東洋精機製ロータレスムーニー試験機を用い、ＪＩＳ　Ｋ－６３００に準拠してスコーチタイム（ｔ５）を測定した。

〔外観（ブルーム）〕

ゴム組成物を１５０℃／６０分の条件で加熱加硫して、１４０ｍｍ×１４０ｍｍ×２ｍｍの試験片を作成し、室温にて１６８時間放置した後の外観を観察して、○：ブルームなし、△：ブルーム少、×：ブルーム多、として評価した。

【００４７】

【表１】

	実施例1(基本配合)	比較例1(従来配合)
NBR	100.00	100.00
カーボンブラック	100.00	100.00
老防	1.00	1.00
石油樹脂	2.00	2.00
可塑剤	10.00	10.00
フェノール樹脂	3.00	
硫黄	2.00	2.00
ビスマレイミド	3.00	
促進剤TS		1.25
促進剤DM		0.50
促進剤TBZTD	3.00	
亜鉛華	1.00	1.00
加硫遅延剤	0.50	0.50
接着性(%)	100	100
G'(150℃)/MPa	2.96	2.62
t5/min.	13.1	16.4
外観(ブルーム)	○	○

【００４８】

表１中の各成分の詳細は下記の通りであり、以下の表２及び３においても同様である。

ＮＢＲ：ＪＳＲ（株）製「ＪＳＲ　Ｎ２３０Ｓ」（ＡＮ含量３５質量％）

カーボンブラック：ＳＲＦ級カーボンブラック、旭カーボン（株）製「旭＃５０」

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製「ノクラック２２４」

石油樹脂：炭素数４～５の炭化水素留分重合物、東燃化学（株）製「ＥＳＣＯＲＥＺ１１０２」

可塑剤：ＤＯＡ（ジオクチルアジペート）、新日本理化（株）製「サンソサイザーＤＯＡ」

硫黄：鶴見化学工業（株）製「サルファックス５」

加硫促進剤ＴＳ：ＴＭＴＭ、大内新興化学工業（株）製「ノクセラーＴＳ」

加硫促進ＤＭ：ＭＢＴＳ、大内新興化学工業（株）製「ノクセラーＤＭ」

加硫促進ＴＢＺＴＤ：ＴＢＺＴＤ、大内新興化学工業（株）製「ノクセラーＴＢＺＴＤ」

亜鉛華：東邦亜鉛（株）製「銀嶺ＳＲ」

加硫遅延剤：Ｍｏｎｓａｎｔｏ社製「ＳａｎｔｏｇａｒｄＰＶＩ」

フェノール樹脂：住友ベークライト（株）製「スミライトレジンＰＲ－１２６８７」

ビスマレイミド：大内新興化学工業（株）製「バルノックＰＭ」

【００４９】

表１のとおり、本発明にかかる実施例１のゴム組成物は、ニトロソアミンを発生することのないＴＢＺＴＤを使用した環境リスクの低いものであり、しかもブラスめっきワイヤとの優れた接着性を示し、スコーチタイムも良好で、ブルームも見られず加硫物の外観にも優れるものである。また、高温下（１５０℃）の弾性率も十分でバルヂの発生も良好に防止し得るものである。一方、従来の配合である比較例１のゴム組成物は、加硫促進剤としてニトロソアミンの発生が懸念されるテトラメチルチウラムモノスルフィド（ＴＭＴＭ）を用いているため、環境リスクの高いものとなっている。また高温弾性率もやや低く、

実施例１に比べてバルヂ発生の可能性も高いものとなっている。

【００５０】

［実施例２，３、比較例２～７］

上記表１の基本配合（実施例１）をベースに各成分の配合量を変化させることにより、各配合組成における接着性、高温弾性率、スコーチタイム、外観（ブルーム）につき検討した。

まず、加硫促進剤ＴＢＺＴＤの配合量を変えた場合について検討した。結果を表２に示す。なお、表２には、上記実施例１（基本配合）も併記した。

【００５１】

【表２】

	実施例			比較例					
	2	1(基)	3	2	3	4	5	6	7
NBR	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
カーボンブラック	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
老防	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
石油樹脂	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
可塑剤	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
フェノール樹脂	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ビスマレイミド	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
促進剤TBZTD	1.00	3.00	5.00	6.00	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
亜鉛華	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加硫遅延剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
接着性(%)	80	100	100	100	30	30	30	30	50
G'(150℃)/MPa	2.71	2.96	3.22	3.30	2.65	2.65	2.66	2.68	2.70
t5/min.	17.1	13.1	11.7	9.4	19.7	19.5	19.4	18.9	17.7
外観(ブルーム)	○	○	△	×	○	○	○	○	○

（基）：基本配合

【００５２】

上記表２の比較例２に示されているように、加硫促進剤ＴＢＺＴＤの配合量が５質量部を超えると、スコーチタイムが著しく短くなり、スコーチ安定性が大きく低下する。また、ブルームも多くなり良好な外観が得られなくなった。一方、比較例３～７に示されているように、加硫促進剤ＴＢＺＴＤの配合量が１質量部に満たないと、十分な接着性が得られず、本発明の目的を達成し得ない。また、高温弾性率も実施例１～３に比べて低くなり、バルヂ発生の可能性がより高いものとなる。

【００５３】

［実施例４～１１、比較例８～１１］

次に、上記表１の基本配合（実施例１）をベースにフェノール樹脂及びビスマレイミドの配合量を変えた場合について検討した。また、加硫促進剤として、ＴＢＺＴＤに代えてテトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（ＴＯＴ）を用いた場合（実施例１１）についても検討した。結果を表３に示す。なお、表３には、上記実施例１（基本配合）も併記した。

【００５４】

【表３】

	実施例									比較例			
	1(基)	4	5	6	7	8	9	10	11	8	9	10	11
NBR	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
カーボンブラック	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
老防	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
石油樹脂	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
可塑剤	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
フェノール樹脂	3.00	2.00	1.00	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00			5.00	6.00
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ビスマレイミド	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00	2.00	1.00		3.00	3.00		3.00	3.00
促進剤TBZTD	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00		3.00	3.00	3.00	3.00
促進剤TOT									3.00				
亜鉛華	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加硫遅延剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
接着性(%)	100	85	80	100	100	100	100	100	80	0	0	100	100
G'(150℃)/MPa	2.96	3.01	3.13	2.70	3.14	2.87	2.75	2.53	2.82	3.17	3.01	2.68	2.60
t5/min.	13.1	13.8	14.2	9.7	11.8	13.3	13.4	12.8	19.3	15.5	15.1	9.10	8.70
外観(ブルーム)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

（基）：基本配合

加硫促進剤ＴＯＴ：テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド、大内新興化学工業（株）製「ノクセラーＴＯＴ－Ｎ」

【００５５】

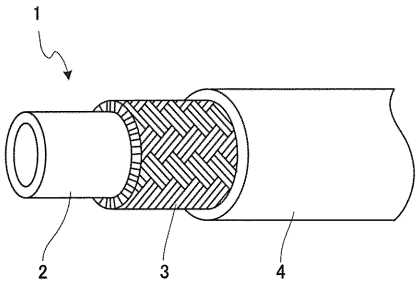
上記表３の比較例８，９に示されているように、フェノール樹脂が未配合であると十分な接着性を得ることができず、本発明の目的を達成し得ない。逆に比較例１０，１１に示されているように、フェノール樹脂が多すぎると、高温弾性率が低下すると共に、スコーチタイムも短くなる。一方、実施例１，４～６のとおり、フェノール樹脂を適量併用することより加硫促進剤としてＴＢＺＴＤを用いた場合でも優れた接着性が得られることが確認された。また、ビスマレイミドを含まない実施例１０と他の実施例１，４～９とを比べると、ビスマレイミドの添加が高温弾性率を向上させることが明確に示されている。更に、実施例１１のとおり、加硫促進剤としてテトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（ＴＯＴ）を用いた場合も、ＴＢＺＴＤを用いた場合と同様に、ブラスめっきワイヤとの優れた接着性を示し、スコーチタイムも良好で、ブルームも見られず加硫物の外観にも優れるものであることが確認された。その上、このＴＯＴもニトロソアミンを発生することのない環境リスクの低いものである。

【符号の説明】

【００５６】

１　油圧ホース
２　内面ゴム層（内管ゴム）
３　補強層
４　外面ゴム層（外被ゴム）

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08K	*3/22*	*(2006.01)*	C08K	3/22	
F16L	*11/08*	*(2006.01)*	F16L	11/08	A

(72)発明者 川合 篤
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町１番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内
(72)発明者 常西 洋平
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町１番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内
(72)発明者 鈴木 貴彦
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町１番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開２０１０－２５４８７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ ９／０２
Ｃ０８Ｋ ３／０６
Ｃ０８Ｋ ３／２２
Ｃ０８Ｋ ５／３４１５
Ｃ０８Ｋ ５／４０
Ｃ０８Ｌ ６１／０６
Ｆ１６Ｌ １１／０８