

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3553945号
(P3553945)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

C O 8 L 101/00

C O 8 K 7/02

C O 8 L 75/04

F I

C O 8 L 101/00

C O 8 K 7/02

C O 8 L 75/04

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-507582	(73) 特許権者	キャタピラー インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成6年7月26日(1994.7.26)		アメリカ合衆国 イリノイ州 61629
(65) 公表番号	特表平9-501968		—6490 ピオーリア ノースイースト
(43) 公表日	平成9年2月25日(1997.2.25)		アダムス ストリート 100
(86) 国際出願番号	PCT/US1994/008470	(74) 代理人	弁理士 中村 稔
(87) 国際公開番号	W01995/006089	(74) 代理人	弁理士 大塚 文昭
(87) 国際公開日	平成7年3月2日(1995.3.2)	(74) 代理人	弁理士 穴戸 嘉一
審査請求日	平成13年7月5日(2001.7.5)	(74) 代理人	弁理士 竹内 英人
(31) 優先権主張番号	08/112,405	(74) 代理人	弁理士 今城 俊夫
(32) 優先日	平成5年8月25日(1993.8.25)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマーポリマーマトリックスの耐摩耗性を改良するための繊維添加材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エラストマーポリマーマトリックスと、
該エラストマーポリマーマトリックスに分散された複数の繊維と、
からなる耐摩耗性エラストマーポリマー組成物において、
前記複数の繊維は、0.5mm乃至3mmの長さで、0.01mm乃至0.3mmの直径を有しており、前記
エラストマーポリマー組成物の1重量%から10重量%を越えない値までであり、
前記エラストマーポリマー組成物は、前記繊維を含まない前記エラストマーポリマーマト
リックスの耐摩耗性よりも25%乃至50%大きい耐摩耗性と、前記繊維を含まない前記エラ
ストマーポリマーマトリックスの極限伸びの少なくとも60%の極限伸びを有していること
を特徴とする、
耐摩耗性エラストマーポリマー組成物。

【請求項2】

前記繊維は、セラミック繊維、ガラス繊維、アラミド繊維及び炭素繊維からなるグループ
の少なくとも一つを含んでいることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記繊維は、ガラス繊維とセラミック繊維の混合物であることを特徴とする請求項1に記
載の組成物。

【請求項4】

ガラス繊維とセラミック繊維の前記混合物は、ガラス繊維とセラミック繊維の重量比にお

いて、25:75乃至75:25の範囲で存在することを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

前記ガラス繊維と前記セラミック繊維は、重量比で50:50の割合で存在することを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記ガラス繊維の前記長さは、1.5mmで、前記ガラス繊維の前記直径は、0.1mmであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記セラミック繊維は、長さが0.05mm乃至0.5mm、直径が0.01mm乃至0.05mm、長さとの比が2乃至15であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

10

【請求項8】

前記セラミック繊維の前記長さは0.14mmであり、前記セラミック繊維の前記直径は0.025mmであることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

飽和ヒドロキシルを末端基とする多官能価ポリオール、多官能価連鎖延長剤及び多官能価イソシアネートから誘導されたポリウレタンエラストマーと、
該ポリウレタンエラストマー内に分散された複数の繊維と、
からなる耐摩耗性ポリウレタンエラストマー組成物において、
前記繊維は、0.5mm乃至3mmの長さ、0.01mm乃至0.3mmの直径を有し、前記ポリウレタンエラストマー組成物の1重量%から10重量%を越えない値までであり、
前記ポリウレタンエラストマー組成物は、前記繊維を含まない前記ポリウレタンエラストマー組成物の前記摩耗抵抗よりも25%乃至50%大きい摩耗抵抗と、前記繊維を含まない前記ポリウレタンエラストマー組成物の極限伸びの少なくとも60%の極限伸びとを有していることを特徴とする耐摩耗性ポリウレタンエラストマー組成物。

20

【請求項10】

前記繊維は、セラミック繊維、ガラス繊維、アラミド繊維及び炭素繊維の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

前記繊維はガラス繊維とセラミック繊維の混合物であることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

30

【請求項12】

ガラス繊維とセラミック繊維の前記混合物は、ガラス繊維とセラミック繊維の重量比において25:75乃至75:25の範囲で存在することを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

前記ガラス繊維と前記セラミック繊維は、重量比で50:50の割合で存在することを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項14】

前記ガラス繊維の前記長さは、1.5mmであり前記ガラス繊維の前記直径は0.1mmであることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項15】

前記セラミック繊維は、長さが0.05mm乃至0.5mm、直径が0.01mm乃至0.05mm、長さとの比が2乃至15であることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

40

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、一般的に摩耗抵抗を改良するようにポリマーエラストマーマトリックスに繊維添加物を用いることに関する。より詳細には、本発明は、すぐれた摩耗抵抗を有する射出成形可能品を形成するためにポリウレタンエラストマー組成物に繊維添加物を用いることに関する。

背景技術

弾性と可撓性を不利益に減少させることなく、ポリマーに摩耗防止特性を与えるように、

50

エラストマーポリマー組成物に添加される材料が必要とされてきた。

例えば、すぐれた摩耗抵抗と可撓性とが組み合わさったポリマー組成物は、すぐれた摩耗抵抗、低い圧縮歪、十分な熱安定性、十分な耐油性、及び引張特性を有する油圧シリンダシールのような物品を形成するのに有効である。摩耗に対する一群の添加物からなるポリマー組成物は、熱硬化性、または熱可塑性のいずれでもよい。低い圧縮歪、十分な耐熱性と耐溶剤性、大きい引張強度、及び十分な弾性のような特性の組合せを有する高性能なポリマーがいくつかある。しかしながら、全ての上述の特性だけではなく、それに加えてすぐれた摩耗抵抗も有するポリマー組成物は知られていない。例えば、フルオロエラストマーは、十分な耐熱性と耐溶剤性、及び低圧縮歪を有する。フルオロエラストマーは高温シールの用途に用いられることが多いが、フルオロエラストマーは高価であり、すぐれた耐摩耗性を有していない。水素化ニトリルゴム (HNBR's) は、低い発熱ヒステリシスを示し、十分な引張強度と低い脆性点を有する。しかしながらHNBRは高価なポリマーであり、十分な耐摩耗性を有さない。一般的に、ポリウレタンは、殆どの他のポリマーよりも大きい摩耗及び磨耗抵抗を有する。しかしながら、よりすぐれた摩耗抵抗を有するポリウレタンは、普通は可撓性と低圧縮歪を犠牲にし、このため耐摩耗性、低圧縮歪、及び費用との間で妥協されなければならない。摩擦、圧力、加熱、粗い溶剤及び油に対する暴露を含む動的なシール用途において、安い費用で、耐摩耗性と低圧縮歪の点で際立った性能を形成するようなポリマーは知られていない。

磨耗及び接着式摩耗機構を含む摩擦学的な用途において、殆どの公知のポリマーは、摩耗抵抗を高める特性を与えるように所定の種類の繊維で補強されなければならない。

今まで、ポリマー組成物の構造的な剛性を高めるために、繊維材料がポリマーに添加されてきた。さらにこれらの繊維は、かなり大きな重量比で組み入れられてきたので、ポリマー組成物の弾性係数と構造的剛性が大きくなり、その耐摩耗性が不利益に減少してきた。

1975年8月5日に発行されたR.ブジャーク他の米国特許第3,898,361号において、フルオロエラストマー組成物マトリックスに20乃至50重量%のセラミック繊維を使用することを主張する。しかしながら、これらのセラミック粒子がポリマーに加えられて組成物の摩擦係数を大きくするが、組成物の摩耗抵抗を高めるのに役立たない。

潤滑工学インターナショナル、1992年第25巻第52頁乃至58頁に発行された米国テワリ他による“カーボン繊維(短)補強ポリアミド組成物の摩耗研究”の技術的な物品によれば、20重量%乃至40重量%の炭素繊維をナイロン6,6に添加することは、実際にはこれを改良することにはならず組成物の耐摩耗性を劣化させることになる、としている。

ポリウレタン組成物内にガラス繊維を用いることが、1981年3月3日にS.ミズノ他により発行された米国特許第4,254,010号に開示される。この特許では、20重量%乃至30重量%の、アミノシラン、またはエポキシシランが塗布されたガラス繊維を熱可塑性ポリウレタンに添加し、成形の間、そこに抵抗する剛性のある物品を形成するのに適当な樹脂組成物を形成することを開示する。ミズノの特許では、比較的大きな割合のガラス繊維をポリマーマトリックスに添加してポリマーマトリックスの構造的な剛性を高めることを開示する。

これまですぐれた耐摩耗性及び圧縮歪特性を備えているだけでなく、可撓性、弾性及び耐摩耗性を必要とする用途に用いられるのに十分な弾性を有する、摩耗を防ぐ一群の繊維添加材が配合されたエラストマーポリマー組成物は知られていない。

本発明は上述の一つか二つ以上の問題を解決する。

発明の開示

本発明の一態様において、エラストマーポリマー組成物が、約1重量%から10重量%を越えない量までの複数の繊維をエラストマーに分散することによって形成されており、いかなる繊維も含まれていないエラストマーと比較すると、ポリマー組成物の摩耗抵抗が50%ほど増加することになり、さらにポリマー組成物において少なくとも80%の極限伸びを維持したままである。

本発明の他の態様において、繊維は、重量比が約50:50にあるガラス繊維とセラミック繊維の混合物である。

10

20

30

40

50

さらに、本発明の他の態様において、ガラス繊維の長さとは直径は、それぞれ約1.5mmと約0.1mmであり、セラミック繊維の長さとは直径は、それぞれ約0.14mmと約0.025mmである。

本発明のさらに他の態様は、飽和ヒドロキシルを末端基とする多官能価ポリオールと、多官能価連鎖延長剤と、多官能価イソシアネートとから誘導されたポリウレタンエラストマーと、ポリウレタン組成物の約1重量%から10重量%を越えない量までのポリウレタンエラストマーに分散された50:50の比率のガラス繊維とセラミックの混合物と、からなるポリウレタンエラストマー組成物を含んでいる。従ってこのポリウレタン組成物は、ポリウレタンエラストマーよりも約50%ほど高い耐摩耗性に改良し、ポリウレタンエラストマーの少なくとも約60%の極限伸びを有したままである。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明による、繊維を含んでいないMDIをベースにしたTPUに対する繊維が組み込まれたメチレンジイソシアネート酸エステル（MDI）をベースにした熱可塑性ポリウレタン（TPU）の改良された摩耗特性を表すグラフである。

図2は、本発明による、繊維を含んでいないMDIをベースにしたTPUに対する商業的に入手可能な繊維を組み入れたMDIベースのTPUの改良された摩耗特性を表すグラフである。

図3は、本発明による、繊維を含んでいないMDIをベースにしたTPUに対する繊維が組み込まれたナフタレンジイソシアネート酸エステル（NDI）をベースにしたTPUの改良された摩耗特性である。

本発明を実施するのに最良の形態

本発明の好ましい実施例において、複数の繊維がポリウレタンエラストマーマトリックスに組み込まれており、ポリウレタン組成物材料になる。或いは複数の繊維を組み込むのに用いられるエラストマーの他の例は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、プロピレン及びこれらの組合せのコポリマーまたはターポリマー、飽和されたニトリルゴム及び部分的に飽和されたニトリルゴム、及び水素化されたニトリルゴムである。

本発明の好ましい実施例において、ポリウレタンエラストマーは、飽和ヒドロキシルを末端基とする多官能価ポリオール、多官能価連鎖延長剤及び多官能価イソシアネートを反応させることから誘導される。用いられた飽和ヒドロキシルを末端基とする多官能価ポリグリコールはブタンジオールポリグリコールアジペート（BPA）である。好ましい実施例を実施するのに用いられたBPAは、ルコポリマー社から製造されている、商標名が“ルコフレックス飽和ポリエステルジオールS-102-110”であり、980グラム／分子の分子量と110のヒドロキシル値を有する。用いられる多官能価連鎖延長剤は、ヒドロキノビス2-ヒドロキシエチルエーテル（HQEE）である。好ましい実施例を実施するのに用いられたHQEEは、レインケミ社から製造されている商標名が“RC架橋剤30/10tt”であり、約566のヒドロキシル値と約198グラム／分子の分子量を有する。用いられた多官能価イソシアネートは1,5ナフタレンジイソシアネート（NDI）である。好ましい実施例を実施するのに用いられたNDIは、マイリス社により製造されている、商標名が“Desmodur 15”であり、210グラム／分子の分子量を有する。

本発明の他の実施例において、ポリウレタンエラストマーが“ルコフレックス飽和ポリエステルジオールS-102-110”とHQEE“RC架橋剤30/10tt”の混合物をメチレンジイソシアネート（MDI）で作用させることによって誘導される。本発明の実施例を実施するのに用いられるMDIはダウ化学社から製造されている商標名が“PAPI9094”であり、250グラム／分子の分子量を有する。

本発明のさらに他の実施例において用いられたポリウレタンエラストマーは、マイルズ社によるTexin345Dといわれる商業的に入手可能なTPUである。

本発明の好ましい実施例において、ポリウレタンエラストマーに分散された複数の繊維は、ガラス繊維とセラミック繊維との混合物である。これらの繊維は、有効にすぐれた耐摩耗性をポリウレタン組成物に与え、この組成物の極限伸び特性をほぼ保持する。さらにこれらの繊維では、ポリウレタン組成物のいずれの処理特性にも不利益に影響を及ぼすことはなく、射出成形にも適したままである。さらに、これらの繊維は、ポリウレタンの弾性、即ち弾力性を不利益に低下させず、シール材料として用いるための適用性を維持する。

10

20

30

40

50

本発明の好ましい実施例において、ガラス繊維は長さが約0.5mm乃至約3mm、直径が約0.01mm乃至約0.3mm、長さとの比率は（短繊維に対するL/D比）は約10乃至約20であるのが望ましい。ガラス繊維の長さは約1mm乃至約2mm、直径は約0.1mm乃至約0.2mmでL/D比は約15であるのが好ましい。セラミック繊維の長さは、約0.05mm乃至約0.5mm、直径が約0.01mm乃至約0.05mm、L/D比は約2乃至約15であるのが望ましい。セラミック繊維は、長さが約0.05mm乃至約0.3mm、直径が約0.015mm乃至約0.03mm、L/D比は約6であることが好ましい。単独で、或いはガラス及びセラミック繊維とを組合せることによって用いることのできる他の繊維の例は、炭素繊維とアラミド繊維である。しかしながら、ガラス繊維とセラミック繊維とを組み合わせるときだけ、増大した摩耗抵抗と圧縮歪抵抗及び実質的な弾性保持のような好ましい特性を作り出せることがわかった。熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物を製造する好ましい実施例を実施するのに用いられたガラス繊維は、オーウェンズコーニングファイバーガラス社によって製造されている商標名が“ファイバーガラス737BD”であり、平均繊維長さが1.5mm、平均直径が0.1mm及び平均L/D比が約15である。熱可塑性ポリウレタンエラストマー組成物を製造する好ましい実施例を実施する際に用いられるセラミック繊維は、カーボンランダム社により製造されている、登録商標名が“ファイバブラックEF119”であり、平均繊維長さが0.14mm、平均直径が0.025mm及び平均L/D比が約6である。

10

本発明の好ましい実施例において、ポリウレタンエラストマー組成物に組み込まれたガラス及びセラミック繊維は次の組成物を有する反応体から誘導される。

BPA	60.0
HQEE	10.0
NDI	26.2
ガラス繊維	1.9
セラミック繊維	1.9

20

さらに、次の例によって示されているように、本発明を実施するポリウレタンエラストマー組成物は、実質的に同じ極限引張強度、極限伸び及び硬度で摩耗抵抗をかなり改善した。

以下に述べる全ての例の表面硬度は、ASTM試験方法D2240（ショアーD）、ゴム特性、デュロメータ硬度の標準試験方法に従って計測された。

以下に述べる全ての例の引張特性は、ASTM試験方法D412（テスト方法A）、引張におけるゴム特性のための標準試験方法に従って、50.8センチメートル（20インチ）／分の伸長速度で計測された。

30

以下に記載した例の摩耗特性は、キャタピラー社により開発された可変荷重摩耗試験とマッドボックス掘り試験の2つの試験によって求められた。

可変荷重摩耗試験は、キャタピラー社によって開発された手順に従って導かれた。この試験では次の段階を踏む。

1. 選択された組成物と3mmの厚さを有するブラックが射出成形される。
2. このブラックから、試験サンプルが打ち抜かれ、各試験サンプルは、42mmの内径、60mmの外径、及び3mmの厚さを有する平坦な環状ディスクのような形状である。
3. 試験サンプルが円形のスチール後板にしっかりと取り付けられ、可変速度で回転可能なスピンドル上に取り付けられる。
4. SAEグレード80W90油の層が試験サンプル面に塗布される。
5. 内径52.7mm、内径76.2mm、1.15ミクロンの粗面を有する環状摩耗板と試験サンプルが同心で接触するようになっており、試験サンプルと摩耗板の接触面積が2.54平方センチメートル（ 1in^2 ）になるようにする。
6. 環状摩耗板が、試験サンプルの方向に動くことができる非回転固定具に取り付けられる。
7. 90.6キログラム（200lb）荷重が固定具にかけられて試験サンプルを摩耗板に対して押圧する。
8. 次いで、試験サンプルにかかる荷重を90.6キログラム（200lb）に維持しながらスピ

40

50

ンドルが200rpmの回転数で回転する。

9. 界面温度は50秒毎に90° 間隔のあいた4つの位置で計測される。
 10. 60秒の間隔毎に、固定具にかけられた荷重が45.3キログラム (1bs) ごとに最大荷重362.4キログラム (800lbs) まで段階的に上昇する。最大界面温度が最大荷重800lbになる前に、120℃を越えると、試験は終了する。各荷重で、界面温度が段階9に従って記録される。
 11. 平均界面温度のグラフが各サンプルの荷重に対してプロットされる。一定荷重に対して、より低い界面温度が摩耗率を表す。
- マッドボックス振れ試験がキャタピラー社によって開発された手順に従って導かれた。この手順は、以下の通りである。

1. 内径が約75mm、外径が約80mm、厚さが約3mmのドーナツ形状の部材が、選択された組成物を有するエラストマーサンプルから射出成形されて、試験サンプルを形成する。
2. 試験サンプルがドーナツ形状のスチール後板にしっかりと取り付けられて、これをシールとして用いることができ、±15度で振動できるスピンドル上に取り付けることができる。
3. SAEグレード80W90オイルで潤滑油がつけられ、57乃至62のロックウェルC硬度と、約0.3ミクロンの粗面を有する環状摩耗板と試験サンプルが同心で接触して、この試験サンプルの全断面が摩耗板と接触するようになっている。
4. 環状摩耗板が試験サンプルの方に動くことができる非回転固定具に取りつけられている。
5. 約203.85キログラム乃至249.15キログラム (約450乃至550lbs) の荷重が固定具にかけられて、試験サンプルを摩耗板に押圧する。
6. 次いで、試験サンプル上の荷重を維持しながら、スピンドルが振動する。試験サンプルが15度前方に振動し、次いで30度後方に振動し、最後に前方向に15度再び振動することでサイクルが完了する。一サイクルは秒あたりで完了する。
7. 全組立体が、クレー、砂及び水からなるスラリーに浸されて、試験は3,000,000サイクル行なわれる。
8. 3,000,000サイクルの後、試験サンプルが取り除かれて、その厚さが光学的コンパレーターを用いて計測される。摩耗損失の%は次のように計算される。

$$\% \text{ 摩耗損失} = \% \text{ wear loss} = \frac{t_i - t_f}{t_i} \times 100$$

ここで、 t_i は試験サンプルの初期の厚さであり、 t_f は最終厚さである。

次の例Aにおいて、本発明の一実施例であるサンプル1は、BPA、HQEEとMDIからなる反応体から誘導され、表1にリストされた組成物に従ってガラス及びセラミック繊維が組み込まれたMDIベースのTPUである。サンプル2は、サンプル1と同じであるが、いかなる繊維も含まない。本発明の別の実施例であるサンプル3は、商業的に入手可能なマイルズ社の商標名Texin345DといわれるMDIベースのTPUであり、表1に従ってガラス及びセラミック繊維が組み込まれている。サンプル4は、サンプル3と同じであるがいずれの繊維も含まれていない。これらのポリウレタンサンプルがサンプル5と6で以下に比較される。

例A

本発明において、本発明の好ましい実施例を表す試験サンプル5は、ガラス及びセラミック繊維を、表1に示した組成物に従ってBPA、HQEE及びNDIの反応体混合物に添加することによって形成された。試験サンプル6は、試験サンプル5と同じであるが、いずれの繊維も含まない。

表I

試験サンプル1--6

	反応体	モル	モル%	MW gm/mol	重量 gms	重量%
サンプル1	BPA	0.45	21.3	980	441.0	51.1
	HQEE	0.55	25.9	198	108.9	12.6
	MDI	1.12	52.8	250	280.0	32.5
	ガラス	--	--	--	16.5	1.9
	セラミック	--	--	--	16.5	1.9
サンプル2	BPA	0.45	21.3	980	441.0	53.1
	HQEE	0.55	25.9	198	108.9	13.1
	MDI	1.12	52.8	250	280.0	33.8
サンプル3	TEXIN345D	--	--	--	829.9	96.2
	ガラス	--	--	--	16.5	1.9
	セラミック	--	--	--	16.5	1.9
サンプル4	TEXIN345D	--	--	--	829.9	100.0
サンプル5	BPA	0.55	25.9	980	539.0	60.0
	HQEE	0.45	21.3	198	89.1	10.0
	NDI	1.12	52.8	210	235.2	26.2
	ガラス	--	--	--	17.4	1.9
	セラミック	--	--	--	17.4	1.9
サンプル6	BPA	0.55	25.9	980	539.0	62.4
	HQEE	0.45	21.3	198	89.1	10.3
	NDI	1.12	52.8	210	235.2	27.3

上述の材料（サンプル1－6）のそれぞれを形成した後、先と同一の標準化された試験手順に従って試験された。物理的な特性試験の結果が表IIに示されている。

表 II

物理的特性試験サンプル

特性	5	6
硬度、ショアー D	54	55
引張、psi	4669	5827
伸び %	530	580

10

サンプル 5 は、サンプル 6 の約 80% の引張強度と約 90% の極限伸びとを有している。
標準化された試験手順に従って上記のように、6 個のサンプルのそれぞれの耐摩耗性を試験した。表 III は、サンプル 1 - 6 に対するマッドボックス振れ試験の結果と、1.9 重量 % のガラス繊維とセラミック繊維がそれぞれに含まれている本発明の 3 つの実施例（サンプル 1、3 及び 5）の、この組合せにおいて耐摩耗性が増大するという注目すべき影響を表している。

表 III

20

マッドボックス振れ試験試験サンプル

特性	1	2	3	4	5	6
% 摩耗	32	43	30	57	22	34

繊維が含まれていない Texin345D（サンプル 4）が最も大きな摩耗損失 57% を表している。同じ Texin345D に繊維が組み込まれた（サンプル 3）とき、摩耗損失は 57% から 30% にまで顕著に低下し、従って耐摩耗性が約 50% 改良されることになる。同様に、繊維が組み込まれた MDI がベースの TPU（サンプル 1）は、繊維が組み込まれていない MDI-TPU（サンプル 2）に対して耐摩耗性が約 26% 改良したことを示す。同様に、本発明の好ましい実施例を表す NDI ベースの TPU（サンプル 5）ではサンプル 6 に対して 35% の改良を示す。さらに好ましい実施例が全てのサンプルに対して最も小さい摩耗損失であることも示している。

様々な試験サンプルにおける、1.9% のガラス繊維と 1.9% のセラミック繊維の注目すべき影響と、特に、エラストマーマトリックスに増大した耐摩耗性を与えるという点においてガラス及びセラミック繊維の双方を組み合わせたときの利点については表 IV に示されており、図 1、図 2 及び図 3 におけるグラフに示されている。

40

表 IV

可変荷重摩耗試験 - 界面温度 対 荷重

荷重 (psi)	試験サンプル					
	1	2	3	4	5	6
	界面温度 (° C)					
200	70	71	68	69	54	68
300	80	79	77	92	66	77
400	91	108	83	109	75	87
500	100	118	89	118	84	105
600	102	*	94	122	92	115
700	109	*	98	*	99	125
800	114	*	109	*	106	*

10

20

* 試験サンプルはこの荷重で破損し、このため界面温度は記録されなかった。

図 1、図 2 及び図 3 のグラフ表示は、試験サンプル 1、3 及び 5 の改良された耐摩耗性を示している。サンプル 1、3 及び 5 のそれぞれはより低い界面温度によって証明されているように、それぞれ繊維が全く含まれていない試験サンプル 2、4 及び 6 に対して約 1.9 重量%ガラス繊維と約 1.9 重量%のセラミック繊維の組合せを有する。試験サンプルにおける実際の摩耗はどんな装置によっても計測されなかったが、試験サンプルと摩耗板界面の温度はサンプルによる摩耗量にかなり密接な相互関係があることがわかった。この種の促進摩耗試験において、サンプルの最終的な厚さを計測することによって摩耗量を求めることは誤りであることもわかった。これは、サンプル上の荷重が徐々に大きくなるにつれて、特に界面温度が上昇した状態で、サンプルが押し出されて“流れる”傾向にあるからである。このように、耐摩耗性を求めるより良い方法は、界面温度を正確に観察することによる。荷重が段階的に増大する状態で界面温度が急激に上昇するときは、サンプルが破損したことを表す。これらの理由のために、本発明の好ましい実施例であるサンプル 5 は、全ての試験サンプルのうちで最も高い耐摩耗性を有することになる。

30

次の例 8 において、NDI ベースの TPU に組み込まれたガラス繊維とセラミック繊維の量を変化させる効果を示す。NDI ベースの TPU は、同じ反応体から誘導されており、先の例に示したように試験サンプル 6 と同じ組成物を有する。

例 B

40

表 V は、様々な試験サンプル 7 - 13 の組成物を示す。

表Ⅴ

試験サンプル7-13

	反応体	重量%	
サンプル7	NDI-TPU	100.0	
	ガラス繊維	0.0	10
	セラミック繊維	0.0	
サンプル8	NDI-TPU	96.0	
	ガラス繊維	2.0	
	セラミック繊維	2.0	
サンプル9	NDI-TPU	94.0	
	ガラス繊維	3.0	20
	セラミック繊維	3.0	
サンプル10	NDI-TPU	88.0	
	ガラス繊維	6.0	
	セラミック繊維	6.0	
サンプル11	NDI-TPU	94.0	
	ガラス繊維	6.0	30
	セラミック繊維	0.0	
サンプル12	NDI-TPU	94.0	
	ガラス繊維	0.0	
	セラミック繊維	6.0	
サンプル13	NDI-TPU	91.0	
	ガラス繊維	3.0	40
	セラミック繊維	6.0	

上述の材料（サンプル7-13）のそれぞれを形成した後、先に同一の標準化試験手順に従ってサンプル7-13を試験した。物理的な特性の結果を表Ⅵに示す。

表VI物理的特性試験サンプル

特性	7	8	9	10	11	12	13
硬度 Shore-D	56	53	53	56	53	54	56
引張、psi	5827	4770	4875	4148	4546	4930	4243
%伸長	580	530	545	470	415	525	465

7つのサンプルのそれぞれが上述のように標準化試験手順によって摩耗抵抗の試験もなされた。表VIIは、サンプル7-13のマッドボックス捩れ試験の結果を表す。

表VIIマッドボックス捩れ試験試験サンプル

特性	7	8	9	10	11	12	13
%摩耗	34	22	25	32	22	29	26

マトリックス内に組み込まれた繊維が含まれていないNDIベースのTPUであるサンプル7が摩耗損失%の最高値を有する。2重量%のガラス繊維と2重量%のセラミック繊維のみをエラストマーマトリックスに組み入れる（サンプル8）ことによって、摩耗損失%は22%にまで顕著に減少し、耐摩耗性が約35%大きくなる。しかしながら、エラストマーマトリックス内に組み込まれたガラス繊維とセラミック繊維の量を徐々に6%ガラス繊維と6%セラミック繊維（サンプル10）まで増大させることによって、摩耗損失%は実質的に大きくなり、これによってエラストマーマトリックスの耐摩耗性が減少することになる。エラストマーの摩耗抵抗を改良する際のガラス繊維とセラミック繊維の組合せの効果は、全繊維量が10重量%を越えると減少する。さらに、表VIからのサンプル11の物理的特性と表VI Iからのその耐摩耗性を比較すると、ガラス繊維のみでは高い耐摩耗性と高伸長性との組み合わせが得ることができないことがわかる。同様に、単にセラミック繊維だけでは高耐摩耗性と高伸長性の組合せが作り出されない。

産業上の利用可能性

本発明のガラス及びセラミック繊維で強化されたエラストマー組成物は、エラストマー組成物の高耐摩耗性がシール寿命を改善するのに利用できる用途のために油圧シリンダシャフトシールを作る際に特に有効である。このような用途では、土壤移動装置上の油圧ラムのためのシールリング、全種類の高圧グリース装置のためのシール、及び空気圧または油圧で用いるための最も高い静圧シールまたは往復シールを含む。

この耐摩耗性エラストマー組成物を有効に用いる他の例は、鉱山産業において用いられる制御バルブのシールを作り出すためのものである。これらの種類のバルブにおけるシールは高圧のブリードバルブを封鎖するのに用いられる。シール面を横切る油圧流体の高速の流れがあるので、これらのシールは容易にすりみがかけたり、浸食されたりする。本発明はこの問題を解決できる。

本発明は、摩耗抵抗と弾性の組合せが重要である様々な用途において有効である。例えば、ガラスとセラミック繊維の一群の添加材を履物用に高摩耗抵抗と弾性力のあるソールを製造するためのポリウレタンエラストマーに組み入れてもよい。

10

20

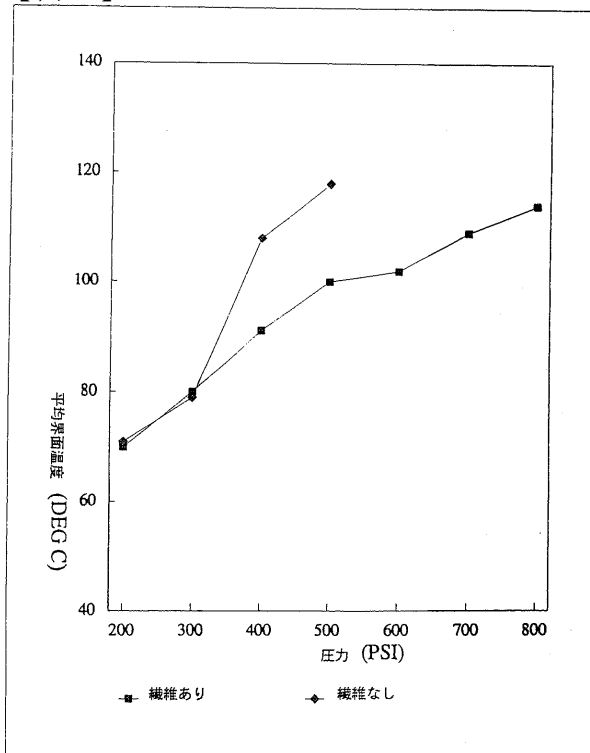
30

40

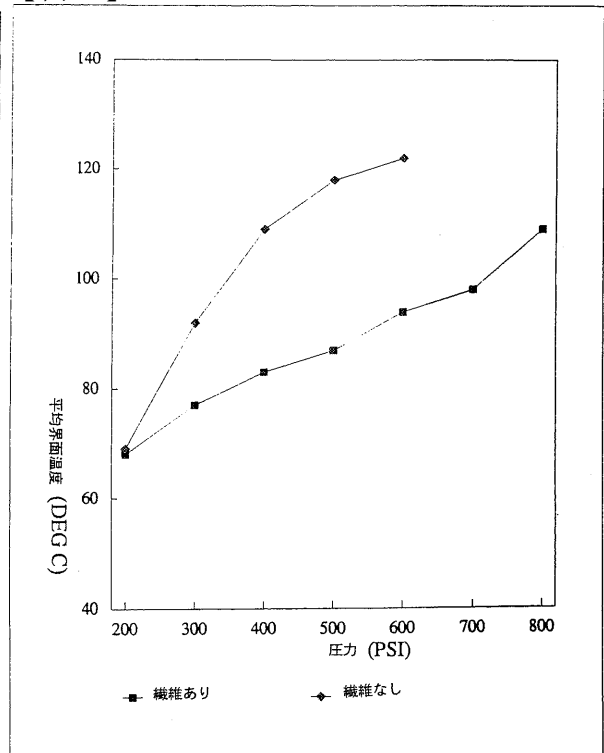
50

本発明の他の態様、特性及び利点は、請求の範囲とこの発明の開示を研究することにより得ることができる。

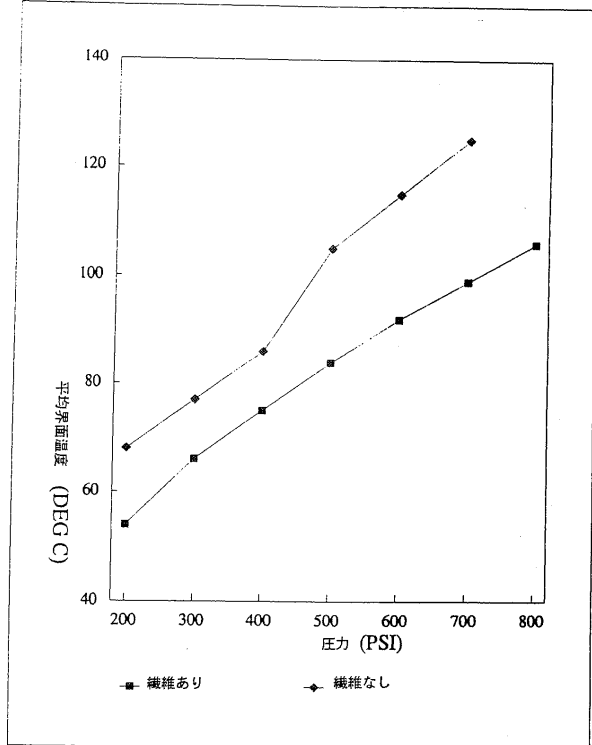
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(72)発明者 シンガー スティーブン エム

アメリカ合衆国 イリノイ州 61615 ピオーリア ハイメドウ レーン 5420 アパー
トメント 2エイ

(72)発明者 カールバーグ ジェイムズ アール

アメリカ合衆国 イリノイ州 61615 ピオーリア ノース ラムブルウッド コート 55
12

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開平05-179012 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G08L 7/00-101/16

WPI/L(QUESTEL)