(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2005-291281
(P2005-291281A)
(43)公開日　平成17年10月20日(2005.10.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
F16L 11/08	F16L 11/08	A	3H111
B32B 1/08	B32B 1/08	B	4F100
B32B 25/04	B32B 25/04		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 13 頁）

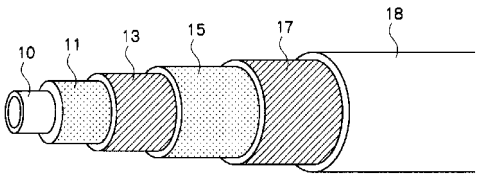
(21)出願番号　特願2004-104382 (P2004-104382)
(22)出願日　平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71)出願人　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　三瓶　謙次
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】油圧ホース

(57)【要約】
【課題】　環境に対する負荷が小さく、層と層と間の接着性が高く、耐久性に優れた油圧ホースを提供する。
【解決手段】　内管ゴム層と外被ゴム層とを有し、前記内管ゴム層と前記外被ゴム層との間に少なくとも１の補強層を有する油圧ホースであって、
　前記外被ゴム層の直下に少なくとも１の前記補強層が設けられ、
　前記外被ゴム層が、溶液重合により調製されてなるゴム成分と、加硫促進剤と、脱水剤と、を含有してなり、
　前記各層に塩素を含有していないことを特徴とする油圧ホースである。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
内管ゴム層と外被ゴム層とを有し、前記内管ゴム層と前記外被ゴム層との間に少なくとも１の補強層を有する油圧ホースであって、
前記外被ゴム層の直下に少なくとも１の前記補強層が設けられ、
前記外被ゴム層が、溶液重合により調製されてなるゴム成分と、加硫促進剤と、脱水剤と、を含有してなり、
前記各層に塩素を含有していないことを特徴とする油圧ホース。
【請求項２】
前記加硫促進剤が、前記外被ゴム層のゴム成分１００質量部に対し、０．５〜５質量部含有されてなることを特徴とする請求項１に記載の油圧ホース。
【請求項３】
前記外被ゴム層が、有機金属酸塩を含有してなることを特徴とする請求項１または２に記載の油圧ホース。
【請求項４】
前記内管ゴム層と前記外被ゴム層との間に、さらに、少なくとも１の中間ゴム層が設けられてなり、前記１の中間ゴム層が前記内管ゴム層と隣接し、
前記内管ゴム層と隣接する前記中間ゴム層を構成するゴム組成物中に、補強性充填剤と、非補強性充填剤と、パーオキサイドもしくは硫黄とが含有されてなることを特徴とする請求項１〜３のいずれか１項に記載の油圧ホース。
【請求項５】
前記非補強性充填剤の含有量が、ゴム成分１００質量部に対し、６０質量部以上であり、前記硫黄の含有量が、ゴム成分１００質量部に対し、４質量部以上であることを特徴とする請求項４に記載の油圧ホース。
【請求項６】
前記補強層が金属製の線状物からなり、前記線状物が前記内管ゴム層上に螺旋状に巻回されて設けられてなることを特徴とする請求項１〜５のいずれか１項に記載の油圧ホース。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、建設機械用油圧ホースや土木工事用油圧ホース等の油圧ホースに関する。
【背景技術】
【０００２】
油圧ホースの構造は一般的に、内側から内管ゴム層、補強層、外被ゴム層を有し、これらの間に適宜、中間ゴム層が設けられてなる。かかる油圧ホースでは、耐油性、耐候性、耐熱性、耐水性等のバランスを考慮し、クロロプレンゴム（ＣＲ）を主成分とした材料が使用されている。
【０００３】
このような油圧ホースは塩素を含有するため、廃棄物処理（主に、焼却処理）によってダイオキシンの発生を伴い、環境に対する負荷を高めてしまう。そのため、環境保護の観点からは、塩素を含有しない材料で油圧ホースを作製することが望ましい。また、塩素を含有しないことで、廃棄物処理時に塩素が発生しないため、焼却炉の劣化を防ぐことができる。さらに、廃棄物処理が環境にやさしく、かつ、効率よく施されれば、油圧ホースの補強層に使用される補強用ワイヤーを再利用することができる。
【０００４】
そこで、内管ゴム層や外被ゴム層等の材料に塩素を含有しないゴムホースが提案されている（例えば、特許文献１参照）。
しかし、当該ゴムホースは、補強層にＰＥＴ等の補強糸を用いているため、補強層に金属を使用するような油圧ホースに適用できるかどうかは不明である。

また、一般的な油圧ホースでは、例えば、金属製の補強層と外被ゴム層との間で高い接着性が得られない等の問題があり、それぞれの層を良好に接着させて耐久性を向上させる点で、外被ゴム層の組成等をさらに検討する必要があることが本発明者らの検討により明らかとなった。

【特許文献１】特開２００２－１０６７５６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、前記従来の問題点に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

すなわち、本発明の目的は、環境に対する負荷が小さく、層と層との接着性が高く、耐久性に優れた油圧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】

上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者は、下記本発明により当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、内側から内管ゴム層と外被ゴム層とを有し、前記内管ゴム層と前記外被ゴム層との間に少なくとも１の補強層を有する油圧ホースであって、

前記外被ゴム層の直下に少なくとも１の前記補強層が設けられ、

前記外被ゴム層が、溶液重合により調製されてなるゴム成分と、加硫促進剤と、脱水剤と、を含有してなり、

前記各層に塩素を含有していないことを特徴とする油圧ホースである。

【０００７】

上記本発明の油圧ホースは、下記（１）～（６）のいずれかの態様を１以上具備することが好ましい。

（１）前記加硫促進剤が、前記外被ゴム層の前記ゴム成分１００質量部に対し、０．５～５質量部含有されてなる態様である。

（２）前記外被ゴム層が、有機金属酸塩を含有してなる態様である。

（３）前記内管ゴム層と前記外被ゴム層との間に、さらに、少なくとも１の中間ゴム層が設けられてなり、前記１の中間ゴム層が前記内管ゴム層の直上に設けられてなり、

少なくとも、前記内管ゴム層の直上に設けられてなる前記中間ゴム層を構成するゴム組成物中に、補強性充填剤、非補強性充填剤、硫黄が含有されてなる態様である。

（４）前記非補強性充填剤の含有量が、ゴム成分１００質量部に対し、６０質量部以上であり、前記硫黄の含有量が、ゴム成分１００質量部に対し、４質量部以上である態様である。

（５）前記補強層が金属製の線状物からなり、前記線状物が前記内管ゴム層上に螺旋状に巻回されて設けられてなる態様である。

【発明の効果】

【０００８】

本発明の油圧ホースは、環境に対する負荷が小さく、層と層との接着性が高い。また、耐久性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

図１に、本発明の一実施の形態に係る油圧ホースの積層構造例を示す。図１の例では、内管ゴム層１０上に、中間ゴム層１１、補強層１３、中間ゴム層１５、補強層１７が順次形成され、外周側の補強層１７上に外被ゴム層１８が形成されている。以下、各層について説明する。なお、本発明の油圧ホースの各層には塩素は含有されていない。また、内管ゴム層１０と中間ゴム層１１との間には、糸層が形成されていてもよい。糸層は、内管ゴム層を保護するために設けられ、ＰＥＴ等の材料を使用することができる。

【００１０】

［外被ゴム層］
外被ゴム層１８は、溶液重合により調製されてなるゴム成分と、加硫促進剤と、脱水剤と、を含有してなる。
これらを含有させることで、外被ゴム層と補強層との接着性を大きく向上させることができる。
【００１１】
ゴム成分を溶液重合法で調製することで残さの影響をなくすことができる。ここで、溶液重合法とは、以下に説明するような方法を言う。すなわち、まず、ブタジエンと溶媒とスチレンとを調整装置にて混合する。上記溶媒には、ブタジエンとスチレンとを溶解できる有機系溶媒が使用される。その後、重合装置にて重合反応を進行させ、凝固装置に移し、凝固剤を用いて凝固させる。溶媒回収装置により溶媒や未反応モノマーの回収を行った後、乾燥することで、ＳＢＲ（ゴム成分）が得られる。
当該溶液重合法によれば、ポリマー重合時の残さ、例えば、凝固剤や乳化剤等がほとんど発生しないため、接着阻害を抑えることができる。
一方、乳化重合法でゴム成分を作製する場合、乳化剤に起因するロジン酸や脂肪酸等が残さとしてゴム成分中に残留することがある。
【００１２】
加硫促進剤は、蒸気加硫法で補強層（ワイヤー等の線状物）を形成する場合の接着性能確保を考慮すると、チウラムを使用することが好ましい。
チウラムとしては、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等を使用することができる。また、必要に応じて他の促進剤を併用してもよい。併用する促進剤の種類は特にこだわらない。
【００１３】
加硫促進剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対し、０．５～５質量部とすることが好ましく、２～３質量部とすることがより好ましい。０．５～５質量部とすることで、加硫速度を適切な範囲にし接着性を良好なものとすることができる。
【００１４】
また、脱水剤は、加硫時に進入してくる水分を除去することで、水分に起因する接着不良を改善することができる。脱水剤としては、ＺｎＯ、ＣａＯ、ＭｇＯ等を使用することが可能で、ＺｎＯを使用することが好ましい。ＺｎＯは、脱水機能により、補強層であるワイヤー表面からの脱亜鉛反応を抑えることで、接着不良の改善効果をより高めることができる。
脱水剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対し、１～２０質量部とすることが好ましく、５～１０質量部とすることがより好ましい。１～２０質量部とすることで、接着不良の改善効果をより確実に発揮することができる。
【００１５】
外被ゴム層１８は、主として、補強層１３，１７を保護するという機能を持ち、耐光性、耐熱性、耐油性、耐オゾンクラック性、柔軟性および外観性能等の油圧ホースの使用される環境を考慮して材質選定を行う。特に、塩素を含有しないものを選定する。
ゴム成分の具体例としては、塩素を含有しないものを使用し、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、水素化ニトリルゴム（ＨＮＢＲ）、エチレンプロピレンジエン三元共重合体（ＥＰＤＭ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ＶＡＭＡＣ（エチレンおよびメチルアクリレートの共重合体、特にコポリマーがよい）等を単独または適宜ブレンドしたものを挙げることができる。
なお、本明細書において「ゴム成分」とは、上記のようなゴムからなり、各層の母材となる成分をいう。
【００１６】
外被ゴム層１８には、種々の添加剤を含有させることが好ましい。
例えば、有機酸金属塩を含有させることで、有機金属塩の触媒的な作用によって外被ゴ

ム層１８と補強層１７の金属との接着性をより高めることができる。

有機酸金属塩としては、遷移金属を含有する有機酸金属塩、アルミニウムまたはアルカリ金属を含有する有機酸金属塩が好ましく、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｋのいずれか１以上を含有する有機酸金属塩がより好ましく、接着力の改善性や取り扱い性を考慮すると、少なくともＣｏを含有する有機酸金属塩がさらに好ましい。

なお、上記有機酸金属塩は、複数種を併用してもよい。Ｃｏを含有する有機酸金属塩の具体例としては、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト等が挙げられる。

【００１７】

有機酸金属塩（複数種併用する場合は、すべての有機酸金属塩）は、外被ゴム層１８のゴム成分１００質量部に対し、１～１０質量部含有させることが好ましく、２～６質量部含有させることがより好ましい。１～１０質量部含有させることで、良好な接着性を維持させることができる。

【００１８】

必要に応じて、加硫遅延剤（リターダともいう）を含有させることが好ましい。加硫遅延剤としては、無水フタル酸、フタルイミド化合物等を挙げることができる。

その他に、カーボンブラック（Ｃ／Ｂ）、老化防止剤、亜鉛華（ＺｎＯ）、チウラム以外の促進剤（ＤＺ；大内新興化学社製）等を含有させることができる。

【００１９】

特に、チウラム以外の促進剤としては、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（「ＮＳ」ともいう）、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（「ＤＺ」ともいう）、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（「ＣＺ」ともいう）等のスルフェンアミド類；ジベンゾチアジルジサルファイド（「ＤＭ」ともいう）等のチアゾール類等が挙げられる。

遅効性促進剤の含有量（複数種併用する場合は、合計の含有量）は、外被ゴム層１８のゴム成分１００質量部に対し、０．３～２質量部とすることが好ましく、０．５～１質量部とすることがより好ましい。０．３～２質量部含有させることで、ゴムと補強層との接着性と、ゴム物性と、の両立を図ることができる。

【００２０】

外被ゴム層１８の厚さは、好ましくは０．５～２．５ｍｍの範囲内とし、より好ましくは０．８～１．５ｍｍの範囲内とする。

【００２１】

［内管ゴム層］

内管ゴム層１０は、主に耐透過性を考慮してその材質が選定され、さらには耐水分透過性、耐熱性および柔軟性をも考慮して材質選定することが好ましい。すなわち、内管ゴム層１０は、内圧を支持すると共に油系流体の透過さらには外部からの水分の侵入を阻止または低減する機能を持たせることが好ましい。

内管ゴム層１０を構成する材料としては、上記機能を考慮しながら、外被ゴム層２０と同じものを適宜選択して使用することができる。また、上記材料には、通常用いられる加工助剤、抗酸化剤、加硫剤、補強剤、加硫促進剤等の配合剤を適宜添加することができる。

内管ゴム層１０の厚さは、好ましくは１．０～２．０ｍｍの範囲内とし、より好ましくは１．５～１．８ｍｍの範囲内とする。

【００２２】

［補強層，中間ゴム層］

補強層１３，１７は、図示する実施の形態においては２層構造であり、内管ゴム層１０と補強層１３との間、および、補強層１３と補強層１７との間に中間ゴム層１１，１５を設けた構造としてあるが、２層に限らず３層以上の構造としてもよく、また、１層だけの構造としてもよい。

【００２３】

補強層１３，１７は、金属製の線状物からなり、前記線状物が内管ゴム層１０（中間ゴ

ム層が設けられている場合は当該中間ゴム層）上に巻回されて設けられてなる。

補強層１３，１７に用いる金属製の線状物（補強材）としては、特に制限されないが、好ましくは、金属ワイヤー、例えば、真鍮メッキを施した硬鋼線ワイヤー；ステンレスワイヤー；亜鉛メッキを施した既知の金属ワイヤー；等を用いることが好ましい。

補強層１３，１７は、既述のように、２層以上の複数層にて形成してもよい。層数は、使用時の液体の圧力、すなわち、ホースにかかる内圧等に応じて、適切に決定することが好ましい。この場合の補強層１３，１７における個々の層の構成についても特に制限はないが、好適には、図示するような、金属ワイヤーが螺旋状に巻かれた構成（螺旋構成）が挙げられるが、金属ワイヤーが網目状に巻かれた構成（網目構成：図２参照）等とすることもできる。網目構成は主に低圧用途に使用され、螺旋構成は主に高圧用途に使用される。

【００２４】

金属製の線状物の本数は、油圧ホースの径や補強層の構成（螺旋状、ブレード状等の構成）にもよるが、好ましくは８～６０本、より好ましくは１２～３６本ずつ巻きつける。

【００２５】

また、中間ゴム層１１，１７は、内管ゴム層１０を透過してくる流体に対して耐久性を示したり補強層同士のこすれを防止するクッション材としての機能を有する。中間ゴム層１１，１７を構成するゴムポリマーとしては、水素添加ＮＢＲ（ＨＮＢＲ）、ＮＢＲ、ＳＢＲ、ＢＲ、天然ゴム（ＮＲ）、ＥＰＤＭなどを適宜組み合わせ、場合によっては単独で使用することができる。

【００２６】

少なくとも、内管ゴム層１０の直上に設けられる中間ゴム層１１を構成するゴム組成物中には、「補強性充填剤、非補強性充填剤、硫黄」、または、「補強性充填剤、非補強性充填剤、パーオキサイド」が含有されていることが好ましい。これらを含有させることで、補強層との高い接着性を維持しながら、バルヂの発生を防ぎ、内管ゴム層１０への硫黄の移行を防ぎ（低フロー性）、油圧ホースの耐久性を向上させることができる。

【００２７】

ここで、「バルヂ」とは、高温（１００℃程度以上）条件下での使用により接続金具の加締部口元付近でゴムが膨れ上がったかのように見える現象をいう。

【００２８】

油圧ホースの端部の一部を示す図３～図５を用いて、バルヂの発生機構を説明する。

まず、常温において、加締金具３０を油圧ホース端部に取り付け、加締める（図３）。加締めたことにより、内管ゴム層１０および中間ゴム層１１が圧縮され、反発力が油圧ホースの長手方向に働く（図４）。但し、常温では反発力に対し、中間ゴム層１１と補強層（ワイヤー）１３との接着力、中間ゴム層１１の物性、中間ゴム層１１と内管ゴム層１０との接着力により、圧縮された体積の移動は生じない。すなわち、バルヂは発生しない。

【００２９】

しかし、加締められた油圧ホースを高温雰囲気下に放置すると、中間ゴム層１１および内管ゴム層１０が膨張するため、反発力が大きくなる。一方、反発力に対抗していた中間ゴム層１１と補強層１３との接着力、中間ゴム層１１の物性、中間ゴム層１１と内管ゴム層１０との接着力は、高温と圧縮力により、低下する。

その結果、圧縮されていた体積が加締金具３０の拘束から開放され、体積移動が生じる。ところが、油圧ホース本体部のゴムは、各種物性および摩擦力により、上記体積移動に対抗する。両者の力に挟まれた中間ゴム層１１および内管ゴム層１０は、補強層１３との接着界面、または中間ゴム層１１自体が破壊し、補強層１３への拘束力（接着力）が無くなり、金具口元においてバルヂを発生させることでその力を解放する（図５）。

【００３０】

以上のようにして、バルヂが発生すると流体がそのバルヂ部分から外へ漏れやすくなり、直ちに交換しなくてはならない。しかし、少なくとも中間ゴム層１１に既述の材料を含有させることで、バルヂの発生を防ぎ、油圧ホースの耐久性を向上させることができる。

【００３１】
補強性充填剤は、主に、充填剤表面の官能基とポリマーとの相互作用により、低フロー性の実現に寄与する。
補強性充填剤としては、カーボンブラック、シリカ等を使用することが好ましく、カーボンブラックを使用することがより好ましい。補強性充填剤の含有量は、中間ゴム層のゴム成分１００質量部に対し、２０～８０質量部とすることが好ましく、４０～６０質量部とすることがより好ましい。２０～８０質量部とすることで、加硫後のゴム硬度（当該ゴム硬度は耐疲労性に寄与する）とフロー性の抑制とバランスをとることができる。
【００３２】
非補強性充填剤は、主に、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレーの作用により、低フロー性および低セット性の実現に寄与する。
非補強性充填剤としては、炭酸カルシウムを使用することがより好ましい。
非補強性充填剤の含有量は、中間ゴム層のゴム成分１００質量部に対し、６０質量部以上とすることが好ましく、６０～２００質量部とすることがより好ましく、６０～１２０質量部とすることがさらに好ましい。６０質量部以上とすることで、油圧ホースの耐久性を良好に維持しながら低フロー性を向上させることができる。
【００３３】
加硫時には中間ゴム層１１から内管ゴム層１０へ硫黄の移行が起こりやすくなり、中間ゴム層１１中の硫黄が減少することで、接着不良が発生することがある。そこで、硫黄を中間ゴム層１１に多く含有させることで、中間ゴム層１１から内管ゴム層１０へ硫黄の移行が起こっても、硫黄の不足に起因する接着不良を抑えることができる。
硫黄の含有量は、中間ゴム層１１のゴム成分１００質量部に対し、４質量部以上とすることが好ましく、４～１０質量部とすることがより好ましく、４～６質量部とすることがさらに好ましい。４質量部以上とすることで、内管ゴム層へ硫黄の移行が起こっても、中間ゴム層１１の硫黄の物性を確保する事が可能となり、硫黄不足に起因する接着不良をより確実に抑えることができる。
【００３４】
また、硫黄の代わりにパーオキサイドを含有させてもよい。パーオキサイドは、中間ゴム層のゴム成分として、完全水添のＨＮＢＲや一定種類のＶＡＭＡＣ（例えば、Ｄタイプ）等の二重結合がほとんど残っていないゴム成分を使用する際に適用される。部分水添のＨＮＢＲ等は二重結合が残っているので硫黄加硫が可能であるのに対し、上記ゴム成分は二重結合がほとんど残っていないため硫黄加硫ができず、当該パーオキサイドにより、架橋することが可能となる。
【００３５】
ここで、パーオキサイドとは、有機化合物の過酸化物であり、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル等を少なくとも１種使用することができる。
実用性を考慮すると、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド；ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド；等を少なくとも１種使用することが好ましい。
パーオキサイドは、物性不足となることを回避するため、中間ゴム層１１のゴム成分１００質量部に対し、２～８質量部含有させることが好ましく、４～６質量部含有させることがより好ましい。
【００３６】
内管ゴム層、中間ゴム層、補強層および外被ゴム層を積層してなる油圧ホースは、慣用に従い製造することができる。
特に、ワイヤースパイラルホース（補強層のワイヤーが螺旋状に巻きつけられてなるホース：螺旋構成）は、最後の加硫で、全体を布で被覆しながら１４０～１６０℃の蒸気で加硫する蒸気加硫を行うことが好ましい。

また、ワイヤーブレードホース（補強層のワイヤーが網目状に絡み合って巻きつけられてなるホース：網目構成）は、最後の加硫で、樹脂で被覆しながら１３０～１５０℃で熱風を吹きつけて加硫する熱風加硫を行うことが好ましい。

さらに、リーンホースメント・ファースト・ホース（Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｍｅｎｔ Ｆｉｒｓｔ Ｈｏｓｅ）は、最後の加硫で、溶融塩中で１７０～１９０℃で加硫する塩浴加硫を行うことが好ましい。なお、９０℃前後の温度に加熱した内管ゴムのみを押出すと型崩れをするので、それを防止するためにマンドレルという棒状のものの上に押出し、加硫後これを引き抜くことが好ましい。

【００３７】

ワイヤーブレードホースの構成例としては、図２に示すものを挙げることができる。すなわち、内管ゴム層１０上に、補強層１２、中間ゴム層１４、補強層１６が順次形成され、外周側の補強層１６上に外被ゴム層１８が形成されている。

かかる構成とした場合、外被ゴム層１８には、内添型接着剤が含有されていることが好ましい。

一般に、発泡防止剤等を含有させる等の理由でゴム組成物中の水分がなくなると、外被ゴム層と補強層等との間で接着不良が生じる。しかし、外被ゴム層１８中に内添型接着剤を含有させ、所定温度で加硫することで、高い接着効果を発揮することができる。これは、硫化されたワイヤー表面の銅とポリマーとの両方に相互作用を持つことができる構造によるものと考えられる。

【００３８】

内添型接着剤とは、２重結合を有する高分子鎖の無水マレイン酸変性物であり、好ましくは、ポリブタジエンを無水マレイン酸変性したものである。具体的には、ライコボンド（ＲｉｃｏＢｏｎｄ、ＳＡＲＴＯＭＥＲ社製）やライコン（Ｒｉｃｏｎ、ＳＡＲＴＯＭＥＲ社製）等を好適に使用することができる。

内添型接着剤は、外被ゴム層１８のゴム成分１００質量部に対し、１～１０質量部含有させることが好ましく、１～５質量部含有させることがより好ましい。１～１０質量部含有させることで、加硫阻害を発生させず高い接着効果を発揮させることができる。

【００３９】

以上、本発明の油圧ホースは、廃棄、焼却時等にダイオキシンを発生する塩素含有ゴムポリマーを一切使用していない。従って、環境に対する負荷が小さく、かつ、ワイヤー以外の構成物を焼却し、残ったワイヤーを鉄くずとして再利用することができる。

【実施例】

【００４０】

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４１】

［実施例１］

ＮＢＲをベースとした配合物（コンパウド）からなる筒状の内管ゴム（厚さ：１．５ｍｍ）の外周面に、中間ゴム層を形成し、ワイヤー（材質：芯線は鉄、メッキはブラス（銅と亜鉛））を絡み合うように螺旋状に巻きつけて補強層（厚さ：０．３ｍｍ）を形成した。その後、中間ゴム層（厚さ：０．３ｍｍ）、補強層（螺旋状、厚さ：０．３ｍｍ）を順次形成した。

【００４２】

外周側の補強層上に、ＥＰＤＭ３５質量部と溶液重合で調製したＳＢＲ６５質量部とをゴム成分とし、これと下記表１に示す添加剤とを含有する外被ゴムを押出し、外被ゴム層を形成した。

その後、全体を布で覆って、１４０℃～１５０℃の蒸気を吹きつけて加硫を行って、図１に示すような、内管ゴム層、中間ゴム層、補強層、中間ゴム層、補強層、外被ゴム層を順次有する油圧ホースを作製した。

【００４３】

なお、中間ゴム層の組成は、以下通りである。
（１）ゴム成分…ＳＢＲ：３０質量部、ＮＢＲ：７０質量部
（２）カーボンブラック：４０質量部（ゴム成分１００質量部に対して）
（３）炭酸カルシウム：１００質量部（ゴム成分１００質量部に対して）
（４）ナフテン酸コバルト：３質量部（ゴム成分１００質量部に対して）
（５）硫黄６質量部（ゴム成分１００質量部に対して。但し、補強層と補強層との間の中間ゴム層の場合は、３質量部）

【００４４】
（ピーリング試験）
ピーリング試験を、以下に説明するようにして行った。
まず、図６に示すようにして、スラブシート作製用のモールド（金型）１００に、ワイヤー１０２を７本を１セットとし、これを３セットを貼りつけた。次に、モールド１００の大きさと同じ大きさになるように、外被ゴム層と同じ組成の未加硫ゴム（厚さ：２ｍｍ）１０４を圧延し、図７（Ａ）に示すように、貼りつけたワイヤー１０２上に被せた。被せた状態で、モールド１００を加硫プレスに入れ、加硫し、ゴム１０５とワイヤー１０２との複合物を作製した。なお、加硫条件は、１．５ベスト（１ベストはキュラストにおけるＴ９０（分））とした。
加硫終了後、ゴム１０５とワイヤー１０２との複合物を取りだし、図７（Ｂ）、（Ｃ）に示すように１セット中の７本あるワイヤーうち両端にあるワイヤーを折り曲げ、その間にある５本のワイヤーを手で引き剥がした。図８に示すように、引き剥がした５本のワイヤーの表面積（Ｓｗ）のうち、ゴムが付着している面積（Ｓｒ）を測定し、その面積率（Ｓｒ／Ｓｗ×１００（％））を算出して、接着性の評価を行った。結果を下記表１に示す。
次に、実施例および比較例の油圧ホースについて、バルヂの発生の有無（バルヂ試験）および耐久性試験（インパルス試験）を行った。

【００４５】
（バルヂ試験）
バルヂ試験（特に外被バルヂ性のバルヂ試験）は以下に説明するようにして行った。まず、作製した油圧ホースの両端を金具で加締め、２４時間、室温で放置する。その後、オーブンにて加締しめた油圧ホース８０℃まで加熱し、８０℃から１５０℃まで１０℃おきに各温度で１時間保持して加熱処理を施した。
各温度での加熱処理後に、加締めた金具から油圧ホース内部を観察し、加締部付近に膨れ（バルヂ）が発生しているかどうかを確認した。各温度でバルヂが発生しなかったものを合格（表中の「○」に相当）とし、各温度のいずれかでバルヂが発生したものを不合格（表中の「×」に相当）とした。結果を下記表１に示す。

【００４６】
（インパルス試験）
インパルス試験（耐疲労性試験）は以下に説明するようにして行った。まず、図９に示すようにして、インパルステスター（カバヤ工業株式会社製超高圧インパルステスター）に、作製した油圧ホース２０２を加締金具２０４を介して取り付けた。下記試験条件にて、流体を矢印方向に循環させた後、加締金具２０４がとりつけられた油圧ホース２０２を取り外した。取り外した油圧ホース２０２を解剖し、（１）加締め部の状態、（２）油圧ホースの補強層を構成するワイヤーの断線の有無、（３）ゴム切れの状態、を確認した。上記した状態を確認して、油漏れ、ホース抜け、ホース部バースト等の問題がない場合を合格（表中の「○」に相当）とし、いずれかの減少が生じており、実用上問題がある場合を不合格（表中の「×」に相当）とした。結果を下記表１に示す。

【００４７】
インパルス試験条件：
流体…ＩＲＭ９０３。
衝撃回数…１００万回。

油圧…１８ＭＰａ。
油温…１００℃。
【００４８】
［実施例２～６および比較例１］
外被ゴム層の組成を下記表１に示す組成とした以外は、実施例１と同様にして油圧ホースを作製した。また、実施例１と同様にして、ピーリング試験、バルヂ試験、インパルス試験を行った。結果を下記表１に示す。
【００４９】
【表１】

表1

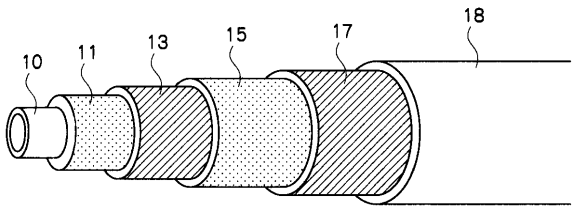
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
EPDM	35	35	35	35			35
EPDMマスターバッチ						5(ポリマー分)	
NBR						65	
HNBR				65	100		
SBR(溶液重合)	65	65	65	65	65	65	
SBR(乳化重合)							65
C/B	80	80	80	80	80	80	80
OIL	15	15	15	15	15	15	15
老化防止剤	3	3	3	3	3	3	3
ナフテン酸コバルト	3	3		3	3	3	3
ステアリン酸コバルト			3				
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TBT	2		2	2	2	2	2
亜鉛華	10	10	10	10	10	10	10
リターダー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ピーリング試験(%)	100	100	100	100	100	100	0
バルジ試験	○	○	○	○	○	○	×
インパルス試験	○	○	○	○	○	○	×

※ゴム成分、添加剤の単位は、質量部。

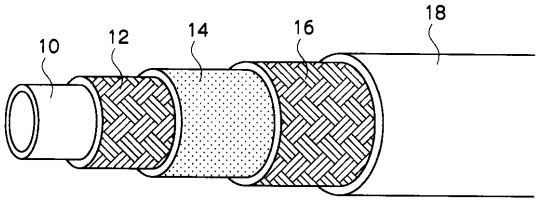
【００５０】
表１より、実施例のいずれの油圧ホースについてもバルヂは発生せず、インパルステストもすべて合格であり、各層同士の接着性が良好で、耐久性に優れていることが確認された。
なお、当該実施例の油圧ホースは、ゴム組成物に塩素を含有しないため、廃棄物処理する際には、環境に対する負荷が少なく、ワイヤーは鉄くずとして再利用できるため、環境保護および省資源の観点からも有意である。
【図面の簡単な説明】
【００５１】
【図１】本発明の一実施形態に係る油圧ホースの積層構造を示す斜視図である。
【図２】本発明の他の実施形態に係る油圧ホースの積層構造を示す斜視図である。
【図３】バルヂの発生機構を説明するための油圧ホースの端部の部分断面を示す説明図で

ある。
【図４】バルヂの発生機構を説明するための油圧ホースの端部の部分断面を示す説明図である。
【図５】バルヂの発生機構を説明するための油圧ホースの端部の部分断面を示す説明図である。
【図６】ピーリング試験の方法を説明するための説明図である。
【図７】ピーリング試験の方法を説明するための説明図である。
【図８】ピーリング試験におけるゴム付着の状態を説明するための説明図である。
【図９】インパルス試験の方法を説明するための説明図である。
【符号の説明】
【００５２】
１０・・・内管ゴム層
１２，１３，１６，１７・・・補強層
１１，１４，１５・・・中間ゴム層
１８・・・外被ゴム層

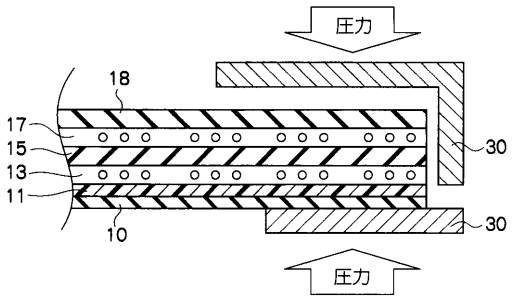
【図１】



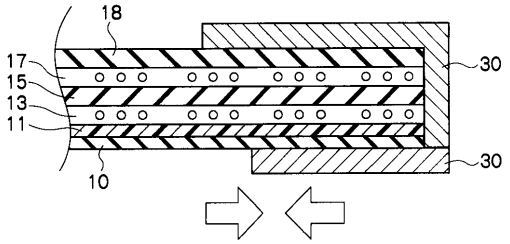
【図２】



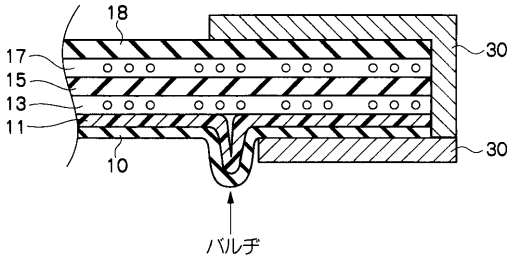
【図３】



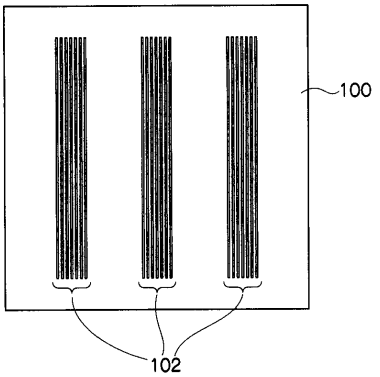
【図４】



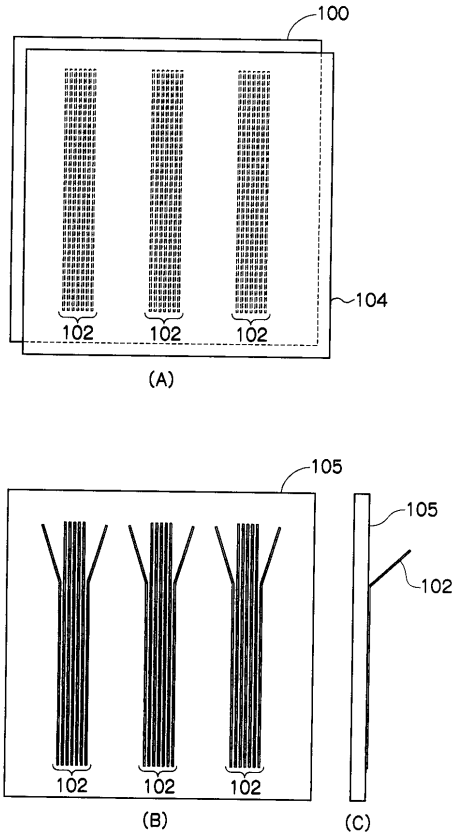
【図５】


18
17
15
13
11
10
30
30
バルヂ

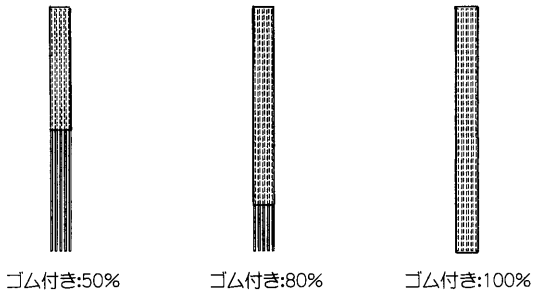
【図６】


100
102

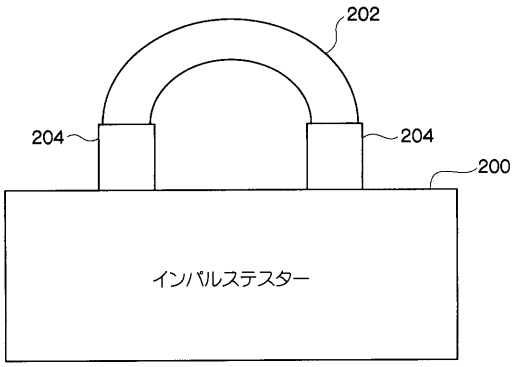
【図７】


100
104
102
102
102
(A)
105
105
102
102
102
102
(B)
(C)

【図８】


ゴム付き:50%
ゴム付き:80%
ゴム付き:100%

【図９】


202
204
204
200
インパルステスター

フロントページの続き

(72)発明者　坂倉　信治
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　木村　誠
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　斉藤　一城
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

Ｆターム(参考) 3H111 AA02 BA13 BA34 CB04 CB05 CB10 CC04 DA26 DB08
4F100 AA08H AA17C AA37H AA40C AB01B AB02 AH10D AK73 AN00A AN00C
AN00D AN02 AT00B BA03 BA04 BA10A BA10D CA00C CA03D CA30D
DA11 DG01B GB90 JK06 JL00 YY00C YY00D