

(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2004-11849
(P2004-11849A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
F 1 6 L 11/08	F 1 6 L 11/08	A 3 H 1 1 1
B 3 2 B 1/08	B 3 2 B 1/08	B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/10	B 3 2 B 25/10	4 J 0 0 2
B 3 2 B 25/14	B 3 2 B 25/14	
B 3 2 B 27/20	B 3 2 B 27/20	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-168963 (P2002-168963)	(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
(22) 出願日	平成14年6月10日 (2002.6.10)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	角田 克彦 神奈川県藤沢市川名181-18 セントラルウィングイースト1310
		(72) 発明者	岸田 豊 神奈川県藤沢市鵜沼海岸5-3-6
		(72) 発明者	坂倉 信治 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町1172-1
		(72) 発明者	飯泉 信吾 神奈川県横浜市港北区菊名5-10-21
		最終頁に続く	

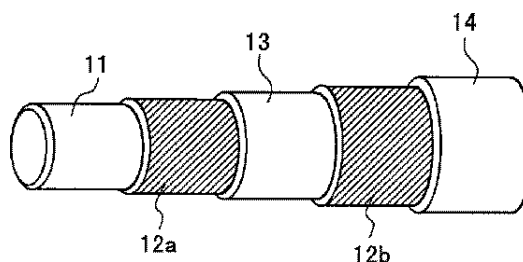
(54) 【発明の名称】 高圧ホース

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 油系及び水系の両方の作動システムに使用することができ、経済的に有利な高圧ホースを提供すること。

【解決手段】 管状の内側ゴム層11、その上を覆う管状のワイヤ補強層12a、12b、及びその上を覆う管状の外側ゴム層14を含む高圧ホースにおいて、少なくとも内側ゴム層11が、水溶性アミノシラン系カップリング剤処理された無機フィラーが、アクリロニトリル・ブタジエンゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されていることを特徴とする高圧ホース。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性アミノシラン系カップリング剤で処理された無機フィラーが、アクリロニトリル・ブタジエンゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されている管状ゴム層を含むことを特徴とする高圧ホース。

【請求項 2】

管状の内側ゴム層、その上を覆う管状のワイヤ補強層、及びその上を覆う管状の外側ゴム層を含む高圧ホースにおいて、

少なくとも内側ゴム層が、水溶性アミノシラン系カップリング剤で処理された無機フィラーが、アクリロニトリル・ブタジエンゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されていることを特徴とする高圧ホース。

10

【請求項 3】

無機フィラーが、クレーである請求項 1 又は 2 に記載の高圧ホース。

【請求項 4】

クレーがナトリウム・モンモリロナイトである請求項 3 に記載の高圧ホース。

【請求項 5】

水溶性アミノシラン系カップリング剤が、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン及び - アミノプロピルトリエトキシシランのいずれかである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の高圧ホース。

20

【請求項 6】

ゴム組成物が架橋されている請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の高圧ホース。

【請求項 7】

ゴム組成物が、水に浸漬したクレーに水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加してアミノシラン処理クレーを得、これをゴムと混練することにより得られるものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高圧ホース。

【請求項 8】

ゴム組成物が、水に浸漬したクレーにアクリロニトリル・ブタジエンゴム・ラテックスを混合し、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加することにより得られるものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高圧ホース。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車、工作機械等の作動システムに使用される高圧ホースに関する。

【0002】

【従来の技術】

高圧ホースは、高圧水による洗浄用途や、工作機械、建設機械、自動車等あらゆる分野の作動システムに使用されている。例えば、射出成形機やパワーショベル、自動車のパワーステアリングの油圧配管に用いられる高圧ホース等が挙げられる。

40

【0003】

高圧ホースは、一般にワイヤブレードホースとも言われ、管状の内側ゴム層と、その上を螺旋状に巻かれた又は編組みされた金属製ワイヤー補強層、さらにその上を覆う管状の外側ゴム層を有する。補強層は、求められる強度に応じて複数層設けられる。複数の補強層を設ける場合は、一般に補強層の間に中間層が設けられる。

【0004】

例えば、上記工作機械や建設機械等の油圧作動システムに使用されるワイヤブレードホースの少なくとも内側ゴム層には、耐油性が要求される。120 程度までの使用環境においては、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)(参照、特開2001-99362号公報)が一般に使用される。トラックのパワーステアリングオイルのように更に使用

50

温度環境が要求される場合は、水素添加NBR（H-NBR）が用いられる。

【0005】

このような高圧ホースの中で、パワーショベル等の建設機械或いは工作機械の高圧ホースは、通常鉱物油を使用しているものであるが、屋内で使用される射出成形機等のホースは消防法の制約があって可燃性の鉱物油は多量に使用することができない。この場合、作動媒体として、鉱物油の代わりに水/グリコール等の水系のものが使用される場合が多い。

【0006】

しかしながら、一般に使用されているNBRは、水分の透過性が高く、100における水分透過係数が $10^{-9} \sim 10^{-10}$ [cc・cm/cmHg・cm²・sec]のオーダーである。このNBRを透過した水分によりホース補強層の金属ワイヤの腐食劣化が起

10

【0007】

このため、このような水系作動媒体のシステムでは、水分の遮蔽性に優れたエチレンプロピレン系ゴム（例えば、EPR、EPDM、EPT）及びクロロブレン（CR）が使用されているが、耐油性が充分とは言えない。

【0008】

従って、油系及び水系の両方の作動システムに兼用することができる高圧ホースは得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、油系及び水系の両方の作動システムに使用することができ、経済的に有利な高圧ホースを提供することにある。

20

【0010】

前述のように、油系及び水系の両方のシステムに使用できる高圧ホースについては知られていない。本発明者等はこのような高圧ホースを得るために研究を重ねてきた。特に、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）はコスト的には有利であるが、水系の作動システムで使用した場合における、水分による補強層ワイヤの上記錆び発生があり、これに着目し、改良するために検討を重ねた。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水溶性アミノシラン系カップリング剤処理された無機フィラーが、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）中に分散されてなるゴム組成物から形成されている管状ゴム層を含むことを特徴とする高圧ホース；及び管状の内側ゴム層、その上を覆う管状のワイヤ補強層、及びその上を覆う管状の外側ゴム層を含む高圧ホースにおいて、少なくとも内側ゴム層が、水溶性アミノシラン系カップリング剤処理された無機フィラーが、NBRゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されていることを特徴とする高圧ホースにある。

30

【0012】

無機フィラーとしては、クレー、マイカ、カオリンクレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等を挙げることができ、中でも形状が扁平状であるクレー、マイカ、カオリンクレー、タルク等の層状鉱物が好ましく、特にクレーが好ましい。クレーの中でもがナトリウム・モンモリロナイトが好ましい。無機フィラーを水スラリーとして使用することが好ましい。特にクレーを使用する場合には好ましい。

40

【0013】

水溶性アミノシラン系カップリング剤が、N-（アミノエチル）-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（アミノエチル）-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン及び-アミノプロピルトリエトキシシランのいずれかであることが好ましい。

50

【0014】

またゴム組成物が架橋されている高圧ホースが好ましい。

【0015】

更に、ゴム組成物が、水に浸漬したクレーに水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加し、これを乾燥してアミノシラン処理クレーを得、これをゴムと混練することにより得られるものであることが好ましく；或いはゴム組成物が、水に浸漬したクレーにアクリロニトリル・ブタジエンゴム・ラテックスを混合し、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加することにより得られるものであることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の高圧ホースは、水溶性アミノシラン系カップリング剤で処理された無機フィラーが、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）中に分散されてなるゴム組成物から形成された管状ゴム層を含んでいる。

【0017】

本発明の高圧ホースの代表的な構造の1例を図1に示す。管状の内側ゴム層11、その表面をスパイラル状に巻かれたワイヤ補強層12a、その表面を覆う管状の中間ゴム層13、その表面をスパイラル状に巻かれたワイヤ補強層12b、そしてその表面を覆う管状の外側ゴム層14から構成されている。5層構造の高圧ホースである。内側ゴム層11は、水溶性アミノシラン系カップリング剤で処理された無機フィラーが、NBRゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されている。中間ゴム層13もこの内側ゴム層11と同じゴム組成物から形成されても良いが、他の組成物でも良い。

【0018】

本発明の高圧ホースの代表的な構造の別の1例を図2に示す。管状の内側ゴム層21、その表面をブレード構造に巻かれたワイヤ補強層22、さらにその表面を覆う管状の外側ゴム層24から構成されている。3層構造の高圧ホースである。内側ゴム層21は、水溶性アミノシラン系カップリング剤処理された無機フィラーが、NBRゴム中に分散されてなるゴム組成物から形成されている。

【0019】

内側ゴム層11, 21は、圧送する鉱物油、水等の揮発成分が透過するのを抑制をする機能を有する。

【0020】

管状のワイヤ補強層12, 22は、一般に金属繊維の螺旋状又は編組構造体である。金属繊維としては軟線、ヤーン、硬鋼線、ステンレス鋼等を挙げることができ、鋼線に対して黄銅メッキ、亜鉛メッキ等の適宜のメッキを施してもよい。これらの金属繊維をスパイラル状又はブレード状に編みあげたものが好ましい。これらの繊維の太さ（直径）は、一般に0.15～1.0μmの範囲である。

【0021】

本発明の内側ゴム層等を形成するゴム組成物は、クレー等の無機微粒子が主として水溶性アミノシラン系カップリング剤の作用により疎水性になっており、且つ鱗片状の微細粒子にまで分散されているため、ガス、水分等の透過性が一段と抑制され、優れた流体遮蔽性を示す。したがって、水蒸気の透過が抑えられるため、結果的に耐水性の向上につながっている。上記ゴム組成物を含む高圧ホースは、耐油性を維持しつつ、且つ水系作動システムにおいてもワイヤの腐食が発生し難いことから、この水系にも適用し得るものである。

【0022】

本発明のゴム組成物は、クレー等の無機フィラー（好ましくはその水スラリーとして）を水溶性アミノシラン系カップリング剤で処理した後乾燥し、これとNBR及びその他の材料とを混練することにより一般に得ることができる。或いはゴム組成物は、水に浸漬したクレーにアクリロニトリル・ブタジエンゴム・ラテックスを混合し、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加することにより一般に得ることができる。

【0023】

10

20

30

40

50

例えば無機フィラーとしてクレーを用いた場合、少量のクレーで優れたガスバリア性を発揮することができる。このように水の透過を抑えることができるので、その表面に設けられる補強層の金属ワイヤを錆びにくくすることができ、油系及び水系の両方の作動システムに使用できる、耐久性に優れた高圧ホースとすることができる。

【0024】

本発明で使用される無機フィラーとしては、クレー、マイカ、カオリンクレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等を挙げることができ、中でも形状が扁平状であるクレー、マイカ、カオリンクレー、タルクが好ましく、特にクレーが好ましい。無機フィラーの平均粒径は $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 0.01\ \mu\text{m}$ のが好ましい。

【0025】

クレーとは、一般に、1種あるいは2種以上の粘土鉱物からなる平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 0.01\ \mu\text{m}$ の微細な粒子である。粘土鉱物とは、 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微細な層状ケイ酸塩であり、 Si^{4+} イオンが酸化物イオン(O^{2-})に対して4配位をとる4面体が構成する層と、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} などのイオンが O^{2-} および水酸化物イオン(OH^-)に対して6配位をとる8面体層とが1:1あるいは2:1で結合し、さらにそれらが積み重なって層状構造を構成するものが、一般的である。粘土鉱物としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、セライト、パーミキュライトなどを挙げることができる。クレー等の無機フィラーの量は、ゴムに対して10~60質量%、特に20~50質量%、さらに20~40質量%が好ましい。無機フィラーの量が10質量%より少ないと、水分等の流体遮蔽性の効果が十分に得られず、60質量%より多いと、分散が困難となり好ましくない。

【0026】

本発明で使用されるアクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)は、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体であり、一般にアクリロニトリルの含有量が15~55質量%の範囲、好ましくは17~50質量%の範囲である。

【0027】

上記アクリロニトリル・ブタジエンゴムに、他のゴムを添加しても良く、例えば天然ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム、ブチルゴム(IIR)、エチレン・プロピレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムが挙げられる。また上記NBRに加えて、通常の熱可塑性樹脂(例、ポリ塩化ビニル)等のポリマーを併用しても良い。

【0028】

尚、ゴムに換えてゴムラテックスを用いる場合はこれに含まれる大量の水を除去する工程を設けなければならないが、ゴムを用いる場合は大量の水を除去する必要はなく、混練機中で少量のアミノシラン処理クレー由来の水を気化除去するのみでよい。

【0029】

水溶性アミノシラン系カップリング剤は、一般にアミノ基を含有するアルコキシシランのうち水溶性のものである。水溶性であるために、無機フィラー(好ましくはクレー)ノ水スラリーに均一に混合することができる。以下、無機フィラーとしてクレーを用いた場合を例にとって説明する。水溶性アミノシラン系カップリング剤として、例えばN-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン及び-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。水溶性アミノシラン系カップリング剤の使用量は、クレーに対して10質量%以上が好ましく、特に20質量%以上が好ましく、中でも20~50質量%以上が好ましい。水溶性アミノシラン系カップリング剤の量が7質量%より少ないと、クレーの疎水化が充分でなく、水に対する遮蔽性を充分発揮することができない。多すぎると、得られた組成物の物性、例えば気体の遮蔽効果がかえって低下する等の悪影響がもたらされる。

10

20

30

40

50

【0030】

以上クレーについて述べたが、他の無機フィラーについても同様に使用することができる。

【0031】

架橋を行なうための架橋剤としては、種々の市販の化合物を使用することができるが硫黄、有機過酸化物が好ましい。

【0032】

硫黄系加硫剤及び加硫促進剤としては、粉末硫黄、高分散性硫黄、不溶性硫黄等の、一般にゴム用加硫剤として用いられている硫黄、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、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム類、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリン塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオカルバミン酸塩類、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム等のキサントゲン酸塩類、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド等のチアゾール類等を挙げることができる。これらは2種以上併用することができる。使用量は、ゴムに対して1.0~10.0質量%、特に2.0~6.0質量%が好ましい。

10

20

【0033】

有機過酸化物として、例えば、過酸化水素水、クメンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレート、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゼン及びビニルトリス(t-ブチルペルオキシ)シランなどを使用することができる。ジクミルペルオキシドが好ましい。使用量は、ゴムに対して0.2~1.0質量%、特に0.25~0.8質量%、さらに0.3~0.5質量%が好ましい。

30

【0034】

本発明のゴム組成物は、一般にカーボンブラックを含んでいる。例えば、カーボンブラック標準品種であるSAF, HAF, FEF, GPF, SRF(以上ゴム用ファーネス), MTカーボンブラック(熱分解カーボン)を挙げることができる。ゴムに対して一般に10~80質量%、好ましくは20~70質量%の量で使用される。

40

【0035】

更に可塑剤を加えても良い。

【0036】

本発明のゴム組成物は、例えば下記のようにして得ることができる。無機フィラーとしてクレーを用いた場合、まず、クレーを水に浸漬し、攪拌する。水の量は、クレーが水に分散し、攪拌が容易になる量であればよく、通常20gのクレーに対して、総容積が100~300ml、好ましくは150~250mlになる量である。攪拌には、ホモジナイザー型ミキサーなどの汎用の混合機を用いることができる。攪拌時間は、クレーが水に充分

50

浸漬する時間であればよく、クレーの量にもよるが、通常1～3時間である。

【0037】

次いでクレー/水スラリーに、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加する。

【0038】

水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加した後攪拌を続けると、ペースト状のアミノシラン処理クレーが得られる。これを乾燥して得られるアミノシラン処理クレーと、原料ゴム及び他の材料を汎用の混練機、例えばブラベンダー型ミキサーに投入する。混練機の温度は、アミノシラン処理クレーが均一に微分散する温度に設定することが好ましく、一般に100～160、好ましくは110～140である。混練の時間は、アミノシラン処理クレーがゴムに均一に分散する時間であればよく、一般に10～15分間である。このような条件で混練し、ゴム組成物を得る。架橋する場合は、適当な硫黄、過酸化物をロールを用いて添加し、適当な条件下で架橋して架橋ゴム組成物を得る。

10

【0039】

アクリロニトリル・ブタジエンゴム・ラテックスを用いる場合は、まず水にクレーを浸漬し、このクレー/水スラリーに上記ラテックスを混合し、水溶性アミノシラン系カップリング剤を添加する。これを適当な条件で乾燥した後の工程は上記と同様に行うことができる。

【0040】

以上本発明のゴム組成物を得るための方法として、クレーについて述べたが、他の無機フィラーも同様に使用、処理することができる。

20

【0041】

本発明のゴム組成物は、成形されて高圧ホースとすることができる。前記のように耐油性を維持し、水分の透過を低減した高圧ホースであり、油系及び水系の兼用作動システムに使用することができ、当然、油圧システムを初め、高圧洗浄用にも使用することができる。

【0042】

本発明のゴム組成物は、成形し高圧ホースとすることができる。

【0043】

本発明の高圧ホースは、公知の方法で製造することができる。例えば、以下のように行うことができる。

30

【0044】

内管（内側ゴム層）押出機の先端に設けた高剛性のマンドレル上に、内側ゴム層を成形する。次いで、この内側ゴム層上に、スパイラル編み上げ機により、ワイヤーを20本巻いて、（必要により、中間ゴム層を挿入後、更に同数のワイヤーを逆方向に巻いて）、ブレード構造に巻かれたワイヤ補強層の形成を完了する。更にその上に押出機によって管状の外側ゴム層（外被ゴム）を押し出し、その後、適当な条件にて加硫し、マンドレルを抜き出し、高圧ホースを得る。

【0045】

本発明において中間層は、前記ゴム組成物から形成されるものでも良いが、一般に無機フィラー等を含まないクロロプレンゴム組成物を含むものである。また外側ゴム層は、前記ゴム組成物から形成されるものでも良いが、一般にクロロプレンゴム組成物を含むものである。

40

【0046】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。

[I] 使用材料は以下の通りである。

(A) ゴム

A1：NBR（アクリロニトリル - ブタジエンゴム）、
JSR（株）製、N230

A2：NBRラテックス、日本ゼオン（株）製、Nipol LX511

50

(B) 無機フィラー

B 1 : 天然モンモリロナイト・クレー、クニミネ工業(株)製、クニピア F

B 2 : 水膨潤性合成マイカ、コープケミカル(株)製、ソマシフ ME - 100 (C) アミノシラン

C 1 : N - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、
信越化学工業(株)製、K B M 6 0 3

(D) 他の材料

D 1 : G P F カーボンブラック及びジクミルパーオキシド

[I I] サンプルの作製方法

サンプル。高圧ホースの作製方法を下記の実施例、比較例に示す。

10

【 0 0 4 7 】

[実施例 1 及び 2]

(1) ゴム組成物及びシートの作製

20 g の無機フィラー (B 1 又は B 2) を蒸留水に浸漬し 200 ml として、汎用のホモジナイザー型ミキサーで 2 時間攪拌し、フィラー/水スラリーが得た。このフィラー/水スラリーを室温で攪拌しながら、5 ml の水溶性アミノシラン系カップリング剤 (C 1) を滴下した。滴下後、スラリーの粘度が徐々に上昇が上昇し、ペースト状のアミノシラン処理フィラーが得た。

【 0 0 4 8 】

このペースト状のアミノシラン処理フィラーを金属板に広げ、80 のオーブンで乾燥させた。乾燥後、このアミノシラン処理フィラーに、原料ゴム (A 1) 100 g 及び (D 1) のカーボンブラック 30 g と 0.3 g のジクミルパーオキシドを 100 に設定したブラベンダー型ミキサーに投入し、約 10 分間攪拌混合し、ゴム組成物を得た。

20

【 0 0 4 9 】

(2) 高圧ホースの作製

得られたゴム組成物を用いて、図 2 の構造を有する高圧ゴムホースを製造した。内側ゴム層は得られたゴム組成物を用い、補強層はワイヤー (直径 0.35 mm) を用いた。

【 0 0 5 0 】

内側ゴム層を、得られたゴム組成物を押出機を用いて押し出すことにより形成した。得られたチューブ状内側ゴム層は厚さ 2.0 mm であった。

30

【 0 0 5 1 】

次いで得られたチューブ状内側ゴム層上に、補強層としてワイヤー (直径 0.35 mm) を合計 40 本巻いて、ブレード構造に巻かれたワイヤ補強層を形成した。

【 0 0 5 2 】

上記補強層の外周に外側ゴム層を押出被覆した (厚さ 1.2 mm) 。

【 0 0 5 3 】

以上のようにして高圧ホースを製造した。得られたホースの寸法は内径が 11.0 mm、外径が 19.0 mm であった。

[比較例 1 及び 2]

実施例 1、2 において、水溶性アミノシラン系カップリング剤 (C 1) 以外の材料を 100 に設定したブラベンダー型ミキサーに投入し、約 10 分間攪拌混合し、ゴム組成物を得た。

40

【 0 0 5 4 】

高圧ホースは実施例 1、2 と同様に作製した。

【 0 0 5 5 】

[実施例 3 及び 4]

(1) ゴム組成物及びシートの作製

20 g の無機フィラー (B 1 又は B 2) を蒸留水に浸漬し 200 ml として、汎用のホモジナイザー型ミキサーで 2 時間攪拌し、フィラー/水スラリーが得た。このフィラー/水スラリーとゴム分 100 g に相当するゴムラテックス (A 2) とを混合し、スターラーミ

50

キサーを用いて約10分間攪拌し、均一な混合物を得た。さらに室温で攪拌しながら、5 mlの水溶性アミノシラン系カップリング剤(C1)を滴下した。滴下後、スラリーの粘度が徐々に上昇が上昇し、ペースト状のアミノシラン処理フィラーを得た。

【0056】

このペースト状のアミノシラン処理フィラーを金属板に広げ、80のオーブンで乾燥させた。乾燥後、このゴム/アミノシラン処理フィラー混合物に、0.3gのジクミルパーオキシドを100に設定したブラベンダー型ミキサーに投入し、約10分間攪拌混合し、ゴム組成物を得た。

【0057】

高圧ホースは、実施例1、2と同様にして作製した。

10

【0058】

[比較例3及び4]

実施例3、4において、水溶性アミノシラン系カップリング剤(C1)の滴下を行わなかった以外は同様にしてゴム組成物を得た。

【0059】

高圧ホースは実施例1、2と同様に作製した。

[III] 評価方法

1) 水分遮蔽性

図3に示す治具を用いて水分遮蔽性を評価した。

【0060】

20

図3には、カップ31の上に、サンプルのゴムシート32を介してカップ蓋33をボルト締めして得られる治具が示されている。

【0061】

カップ31内に水を25ml入れ、サンプルのゴムシート22を挟んで、カップ蓋33をボルト締めして、側面から水が漏れないように組み立てた。カップ31のキャビティー部の内径は26mm、深さは80mmである。

【0062】

上記水の入った治具を100のオーブンに入れて、12時間毎に総重量を測定し、水分透過率を計算した。

【0063】

30

100での水分透過率が $4.0 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下を、 $8.0 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下を、 $1.2 \times 10^{-10} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下を、 $1.2 \times 10^{-10} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超えるものをxとした。

【0064】

2) 高圧ホースの耐久性評価

得られた高圧ホースを長さ50m切り出し、これの内部に水を封入し、100オーブン中に1000時間放置した。その後、ホースのワイヤーの錆の状態を目視で観察した。

【0065】

錆の発生がないものを、若干あるものを、かなりあるものを、ほとんど錆び状態のものをxとした。

40

【0066】

上記評価結果を下記の表1に示す。

【0067】

【表1】

表1

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ゴム	A1	A1	A2	A2	A1	A1	A2	A2
フィラー	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
アミノシリ	C1	C1	C1	C1	--	--	--	--
その他	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
製法	E1	E1	E2	E2	E1	E1	E2	E2
水分遮蔽性	◎	○	◎	○	×	×	×	△
ホース耐久性	◎	○	◎	○	×	×	×	△

10

備考) 製法: E1は通常のコムを用いる実施例1に基づく方法; E2はコムラテックスを用いる実施例2に基づく方法。

【0068】

以上に示したように、本発明の実施例で得られる高圧ホースは水分遮蔽性に優れているので、錆の発生もほとんどない。これは無機フィラーが、特にアミノシランの作用によりNBR中に微細分散し、且つ疎水化されているためと考えられる。

20

【0069】

【発明の効果】

本発明の高圧ホースは、クレー等の無機フィラーがNBR中に微細分散されているため、水蒸気等の気体遮蔽性が優れており、耐油性のみならず、耐水性も優れている。このため本発明の高圧ホースは、鉱物油系、水系のいずれの作動システムにおいても使用することができる。また本発明により、経済的に有利で、耐水性の向上した油作動システム用高圧ホースも得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高圧ホースの代表的な構造の1例の斜視図である。

30

【図2】本発明の高圧ホースの代表的な構造の別の1例を斜視図である。

【図3】本発明の実施例において水分遮蔽性の評価に用いた治具の斜視図である。

【符号の説明】

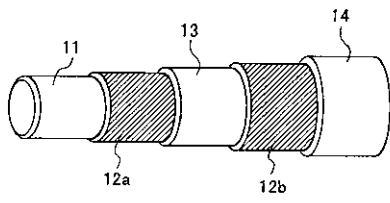
11, 21 管状の内側コム層

12a, 12b, 22 補強層

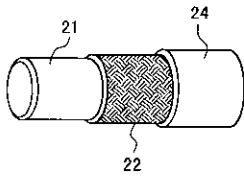
13 管状の中間コム層

14, 24 外側コム層

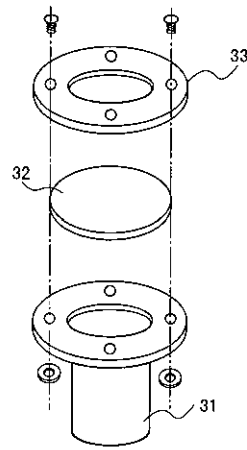
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 9/06	C 0 8 K 9/06	
C 0 8 L 9/02	C 0 8 L 9/02	

(72)発明者 萩原 勲

神奈川県横浜市泉区岡津町 2 5 7 6 - 2

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA12 BA13 BA29 CA52 CB04 CB06 CB14 CB24 CC03
CC18 DA09 DB12 EA04
4F100 AA01A AA01H AA08A AA08H AC00A AC00H AK27A AK29A AL01A AN00C
AN02A BA03 BA10A BA10C CA23A DA11 DG01B DH00B EJ05A JB07
JD02 JK01B
4J002 AC071 DJ036 FB096 FD016 GT00