



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월10일
 (11) 등록번호 10-1007095
 (24) 등록일자 2011년01월03일

(51) Int. Cl.

C08L 7/00 (2006.01) C08L 27/06 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01) F16L 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0056757

(22) 출원일자 2008년06월17일

심사청구일자 2008년07월24일

(65) 공개번호 10-2009-0131006

(43) 공개일자 2009년12월28일

(56) 선행기술조사문헌

JP02709872 B2*

JP12503711 A*

JP20114452 A*

KR1019980022791 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

윤형원

대전광역시 서구 정림동 우성아파트 103동 1101호

정순표

대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG화학 사원아파트 8동 20

김창우

대전광역시 유성구 신성동

삼성한올아파트106-1304

(74) 대리인

조인제

전체 청구항 수 : 총 4 항

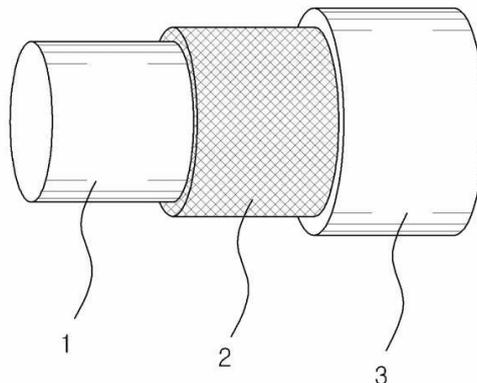
심사관 : 김계숙

(54) 황동 코팅 강선과의 접촉력이 강화된 고압호스용 고무 조성물로 제조된 고압호스

(57) 요약

내부층, 보강층 및 외부층을 차례로 포함하는 고압호스의 보강층에 포함되는 황동이 코팅된 강선과 접촉하는 고무층을 형성하기 위하여 사용되는 고무 조성물이 개시된다. 본 발명에 따른 고무 조성물은 NBR 100 중량부, PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함한다. 본 발명의 고무 조성물로 고압호스의 외부층을 형성하면, 그 외부층은 고압호스의 보강층에 포함되는 황동 코팅 강선과의 접촉력이 우수하기 때문에 저렴하면서도 내구성 등 우수한 품질을 갖는 고압호스를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

내부층, 상기 내부층 상에 형성되는 보강층 및 상기 보강층 상에 형성되는 외부층을 포함하는 고압호스로서, 상기 고압호스의 보강층은 황동이 코팅된 강선을 상기 내부층 상에 나선 감합하여 형성되고, 상기 외부층은 상기 강선과 접촉하는 고무층을 가지되,

상기 고무층은 중량평균분자량이 30만 내지 60만이고, 유리전이온도가 -25 내지 -35 °C 범위내인 NBR 100 중량부, 중량평균분자량이 15만 내지 30만인 PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함하는 고무 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 황동 코팅 강선과의 접착력이 강화된 고압호스용 고무 조성물로 제조된 고압호스.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 비스페놀 A와 에피클로로히드론과의 축합물인 것을 특징으로 하는 황동 코팅 강선과의 접착력이 강화된 고압호스용 고무 조성물로 제조된 고압호스.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 에폭시 수지는 100 ~ 4,000 g/eq의 당량(Equivalent)의 범위인 것을 특징으로 하는 황동 코팅 강선과의 접착력이 강화된 고압호스용 고무 조성물로 제조된 고압호스.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 내부층은 중량평균분자량이 30만 내지 60만이고, 유리전이온도가 -25 내지 -35 °C 범위내인 NBR 100 중량부, 중량평균분자량이 15만 내지 30만인 PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함하는 고무 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 황동 코팅 강선과의 접착력이 강화된 고압호스용 고무 조성물로 제조된 고압호스.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 황동 코팅 강선과의 접착력이 강화된 고무 조성물 및 그 조성물에 의하여 형성되는 외부 고무층을

[0001]

포함하는 고압호스에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 내부층, 보강층 및 외부층을 차례로 포함하는 고압호스의 보강층에 포함되는 황동이 코팅된 강선과 접촉하는 외부층의 고무층을 형성하기 위하여 사용되는 고압호스용 고무 조성물 및 그 조성물에 의하여 형성되는 외부 고무층을 포함하는 고압호스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 강선(steel wire)을 고무에 삽입시켜 고무제품의 기계적 강도를 향상시키는 기술은 타이어나 벨트에 적용되어 왔다. 강선은 고무와의 접착력이 크지 않기 때문에 통상적으로 고무와의 접착력 향상을 위하여 그리고 녹 생성을 방지하기 위하여 황동에 의하여 피복된다. 강선과 고무 간의 초기 접착을 향상시키고, 접착열화를 억제하기 위하여 여러 가지 첨가제가 사용되는데, 이러한 첨가제는 코발트 또는 코발트 염, 레소시놀 등의 수지류를 포함한다. 대한민국 특허공보 제 1993-7358호(1993. 08. 09. 공고)는 스쿠알렌 옥사이드를 배합고무에 혼합함으로써 황동이 피복된 철선과의 접착력을 향상시키는 방법을 개시하였다.
- [0003] 고압호스는 호스 내에 흐르는 기체나 액체와 같은 유체의 고압을 견디면서 유체가 원하는 장소까지 이동되도록 하는 통로의 역할을 하는 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 내부층(1), 보강층(2) 및 외부층(3)을 포함하여 구성된다.
- [0004] 내부층(1)과 외부층(3)은 주로 배합고무로 형성되며, 보강층(2)은 내부층(1) 상에 보강사를 직물 형태로 엮어 짜서 형성하거나, 내부층(1) 상에 강선을 일정한 각도의 나선형으로 감아 즉, 유직 편조하여 형성한다. 보강층(2)에 보강재로 사용되는 강선은 녹 방지와 고무와의 접착력 향상을 위하여 통상적으로 황동으로 코팅된다.
- [0005] 이와 같은 구조를 가지는 고압호스에서, 특히 보강층의 황동 코팅 강선과 직접적으로 접촉되는 외부층의 고무층으로는 천연고무 또는 합성고무가 사용될 수 있으나 황동 코팅 강선과의 접착력이 만족스럽지 않다. 그래서 외부층(3)으로는 일반적으로 내오존성, 내후성을 만족시키기 위하여 이중결합이 없는 클로로프렌과 같은 값비싼 고무를 사용하여야 한다. 따라서, 값비싼 클로로프렌 고무를 사용하지 않고도 만족스러운 물성을 가지는 고압호스의 제조하고자 하는 욕구가 존재한다.
- [0006] 대한민국 등록특허 제285667호(2001. 4. 2. 등록공고)는 황동 코팅 강선 보강층과의 접착이 견고하여 내구성과 유연성이 우수한 고압호스를 제조하는데 사용될 수 있는, 폴리올레핀 수지, 에틸렌-아크릴산 에스테르 고무 및 산 변성 폴리올레핀 수지를 포함하는 열가소성 탄성중합체 조성물을 개시하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 클로로프렌과 같은 값비싼 고무를 사용하지 않으면서도, 고압호스의 보강층에 사용되는 황동 코팅 강선과 강하게 접촉하는 고무층을 형성하기 위하여 사용되는 고압호스용 고무 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한 본 발명의 목적은 클로로프렌과 같은 값비싼 고무를 사용하지 않으면서도, 고압호스의 보강층에 사용되는 황동 코팅 강선과 강하게 접촉하는 고무층이 보강층 상에 형성된 고압호스를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명의 고압호스용 고무 조성물은 내부층, 보강층 및 외부층을 차례로 포함하는 고압호스의 보강층에 포함되는 황동이 코팅된 강선과 접촉하는 고무층을 형성하기 위하여 사용되는 것이고, NBR 100 중량부, PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함한다.
- [0010] 또한 본 발명의 고압호스는 내부층, 상기 내부층 상에 형성되는 보강층 및 상기 보강층 상에 형성되는 외부층을 포함하고, 상기 고압호스의 보강층은 황동이 코팅된 강선을 포함하고, 상기 외부층은 상기 강선과 접촉하는 고무층을 가지며,
- [0011] 상기 고무층은 NBR 100 중량부, PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함한다.

효과

- [0012] 본 발명의 고무 조성물로 고압호스의 외부층을 형성하면, 그 외부층은 고압호스의 보강층에 포함되는 황동 코

팅 강선과의 접착력이 우수하기 때문에 저렴하면서도 내유성, 내후성, 내마모성 등 우수한 품질을 갖는 고압호스를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 고무 조성물은 고압호스의 보강층에 사용되는 황동 코팅 강선과 직접 접촉되는 고무층을 형성하기 위하여 사용되는 것으로서, NBR 100 중량부, PVC 15 ~ 30 중량부 및 접착증여제로서 에폭시 수지 2 ~ 10 중량부를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 고무 조성물에 사용되는 NBR(Nitrile Butadiene Rubber)은 고압호스의 내부층 및 외부층의 고무층을 형성하기 위한 기본적인 고무 성분이다. NBR은 통상적으로 2-프로펜니트릴(2-propenenitrile)과 부타디엔의 공중합체로 이해되지만, 2-프로펜니트릴 유도체(예: 3-메틸-2-프로펜니트릴 = 2-부텐니트릴)와 부타디엔의 공중합체 그리고 아크릴로니트릴과 부타디엔의 공중합체도 포함하는 것으로 이해할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 NBR은 중량평균 분자량이 30만 ~ 60만의 범위인 것이 바람직하고, 그것의 유리전이온도는 -25 ~ -35 °C의 범위인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 고무 조성물에 사용되는 PVC는 본 발명의 고무 조성물에 내오존성, 내후성 및 내마모성 등의 특성을 부여하기 위한 것으로서, NBR 100 중량부에 대하여 15 ~ 30 중량부로 사용된다. PVC의 사용량이 이보다 적으면 PVC에 의하여 부여하고자 하는 위 특성을 효과적으로 얻을 수 없으며, 이보다 많은 경우에는 고무의 탄성이 감소되는 등의 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 본 발명에서 사용되는 PVC는 중량평균 분자량이 15만 ~ 30만의 범위인 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 고무 조성물에 사용되는 에폭시 수지는 분자 내에 에폭시 고리를 두 개 이상 포함하는 고분자 화합물 자신과 그 에폭시기의 개환반응에 의해 생성되는 수지를 말하는 것으로서, 일반적으로 수지로서 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적인 예로는 비스페놀 A와 에피클로로히드론과의 축합물, 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시 수지는 본 발명의 조성물에서 황동 코팅 강선에 대한 고무의 접착력을 향상시키는 접착증여제 역할을 하는 것으로서, NBR 100 중량부에 대하여 2 ~ 10 중량부가 사용되는 것이 바람직하다. 에폭시 수지의 첨가량이 너무 적은 경우에는 접착향상의 역할이 미미하고, 너무 많은 경우에는 온도에 따라 변형이 발생할 수 있는 등의 문제가 발생할 수 있다. 에폭시 수지는 더욱 바람직하게는 3 ~ 5 중량부로 첨가된다. 본 발명에서 사용되는 에폭시 수지는 100 ~ 4,000 g/eq의 당량(Equivalent)을 가지는 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기한 성분들 이외에도 첨가제로서 보강제로서 카본블랙, 실리카 등을 더 포함할 수 있고, 충전제로서 경탄, 탈크 등을 그리고 노화방지제와 연화제(가소제) 등을 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제들은 고압호스 등과 같은 고무 제품을 제조하기 위한 고무 조성물에 일반적으로 첨가되는 것이며, 그것들의 첨가량은 원하는 용도에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 첨가제들을 포함한 본 발명의 고무 조성물에서 고무 성분은 50 중량% 이하가 될 수 있으며, 30 ~ 50 중량%가 통상적이다.
- [0018] 본 발명의 고무 조성물에 첨가되는 가소제 또는 석유계 연화제와 같은 유기 화합물은 고무 조성물의 접착력을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있으나, 고무 조성물의 점도를 감소시켜 가공성을 향상시키거나 가공 후 제품의 경도 감소 또는 제품의 물리적 특성 제어를 위하여 첨가될 수 있다. 이러한 가소제로는 특별히 한정되지 않으며, 통상적으로 사용되는 프탈레이트계 가소제, 에폭시계 가소제, 인산계 가소제 등을 예로 들 수 있다.
- [0019] 본 발명의 고무 조성물에 첨가되는 첨가제로서 고무의 가황을 위한 황을 들 수 있다. 적절한 가황은 고무의 물성을 조절하는 역할을 하며, 사용되는 고무의 종류에 따라 적절하게 활용할 수 있다. 황동 코팅 강선에 대한 고무의 접착력은 가황의 정도에 따라 영향을 받을 수 있다.
- [0020] 위에서 언급한 바와 같은 고무 조성물은 도 1에서 도시되고 위에서 설명된 고압호스의 보강층(2)에 사용되는 황동 코팅 강선과 직접적으로 접촉하는 내부층(1)의 고무층 또는 외부층(3)의 고무층, 특히 외부층(3)의 고무층을 형성하기 위하여 사용된다. 본 발명의 고압호스에서 내부층(1)은 고압호스 내면 고무층으로서 일반적으로 내유성이 우수한 NBR 고무 또는 NBR과 PVC의 혼합물을 포함하는 배합고무로 형성될 수 있다. 경우에 따라서는, 내부층(1)이 위에서 설명한 본 발명의 고무 조성물로 형성될 수도 있을 것이다. 본 발명의 고압호스에서 외부층(3)은 우수한 내오존성, 내후성 및 내마모성을 얻으면서도 가격이 저렴하게 형성하기 위하여, 위에서 설명한 본 발명의 고무 조성물로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0021] 따라서, 본 발명은 그러한 고무 조성물에 의하여 보강층(2)의 황동 코팅 강선과 직접적으로 접촉하는 고무층이

형성된 고압호스를 제공하는 것이다. 이러한 고압호스는 상기 고무층이 상기 황동 코팅 강선과 강하게 접촉하기 때문에 갑싼 재료를 사용하면서도 내구성 등의 우수한 품질을 가진다는 이점을 제공한다. 여기에서 강선에 코팅되는 황동은 구리 57 ~ 85 중량%를 포함하는 것이 바람직하며, 구리를 제외한 나머지 15 ~ 43 중량%는 아연일 수도 있고, 대부분의 아연과 미소량의 다른 금속 성분일 수도 있다.

[0022] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0023] [실시예]

[0024] 실시예 1

[0025] 우선적으로 첨가제로서 카본블랙 등은 포함하지만 가소제는 포함하지 않고, NBR, PVC 및 에폭시 수지를 포함하는 본 발명에 따른 고무 조성물을 제조하였다. 고무 조성물의 성분들의 함량은 하기 표 1에 기재하였다. 그런 후 NBR을 포함하는 고무 조성물로 형성된 내부층(1) 상에 황동 코팅 강선을 나선으로 감아 보강층(2)을 형성한 후 위에서 제조한 고무 조성물로 보강층(2) 상에 외부층(3)을 형성하였다. 이렇게 형성된 외부층(3)의 보강층(2)에 대한 접착력은 ASTM D2229의 기준에 따라 실시하였으며, 시료수 n = 5로 하였을 때 나타나는 접착력의 강도값의 범위를 하기 표 1에 기재하였다.

[0026] 비교예 1~4

[0027] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 고무 조성물 중에서 접착증여제만을 달리하였다.

[0028] 표 1

[0029]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
접착증여제 유형	에폭시 수지	무첨가	코발트	레소시놀	페놀 수지
NBR	70	70	70	70	70
PVC	30	30	30	30	30
접착증여제	3	0	3	3	3
IRB #7 카본블랙	40	40	40	40	40
ZnO	3	3	3	3	3
스테아르산	1	1	1	1	1
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
합계(중량부)	149.2	146.2	149.2	149.2	149.2
접착력(kgf/lwire)	9.0~11.5	2.5~3.5	6.0~7.5	5.0~7.5	5.0~6.5

[0030] 상기 표에서 TBBS는 N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide임.

[0031] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 접착증여제가 없는 NBR과 PVC의 조성물(비교예 1)은 황동 코팅 강선에 대한 접착력이 매우 낮음을 알 수 있고, 주로 타이어에서 고무의 접착력을 향상시키기 위하여 사용된 코발트(비교예 2), 레소시놀(비교예 3) 및 페놀 수지(비교예 4)가 접착증여제로 추가된 고무 조성물은 그 접착력이 어느 정도 향상됨을 확인할 수 있다. 이에 반하여, 본 발명에 따라 에폭시 수지가 접착증여제로 추가된 고무 조성물(실시예 1)은 접착증여제가 추가되지 않은 조성물에 비하여 월등히 접착력이 향상됨을 확인할 수 있고, 다른 접착증여제가 추가된 고무 조성물들과 비교하더라도 그것의 접착력 향상이 뚜렷히 구분됨을 확인할 수 있었다.

[0032] 실시예 2

[0033] 고무 조성물에 가소제가 더 추가된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 고무 조성물의 성분들의 함량은 하기 표 2에 기재하였다. 또한 그 접착력은 ASTM D2229의 기준에 따라 실시하였으며, 시료수 n = 5로 하였을 때 나타나는 접착력의 강도값의 범위를 하기 표 2에 기재하였다.

[0034] 표 2

	실시예 2	실시예 3	비교예 5	비교예 6	비교예 7
접착증여제 유형	에폭시 수지	에폭시 수지	무첨가	레소시놀	페놀 수지
NBR	70	70	70	70	70
PVC	30	30	30	30	30
접착증여제	5	5	0	5	5
IRB #7 카본블랙	40	40	40	40	40
CaCO ₃	40	40	40	40	40
DOP(가소제)	20	30	20	20	20
ZnO	3	3	3	3	3
스테아르산	1	1	1	1	1
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
합계(중량부)	211.2	221.2	206.2	211.2	211.2
접착력 (kgf/lwire)	8~10	7~10	2~3	4~7	4~6

[0036] 상기 표에서 TBBS는 N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide임.

[0037] 위 표 2에서 보는 바와 같이, 고무 조성물에 가소제를 더 추가하면 그 접착력은 다소 낮아짐을 알 수 있으며, 본 발명의 고무 조성물(실시예 2 및 3)은 가소제를 더 포함하더라도 고압호스의 외부층에 유효하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 1: 내부층

[0039] 2: 보강층

[0040] 3: 외부층

도면

도면1

