

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/261975 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 25/04 (2006.01) *B32B 15/18* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *F16J 15/10* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *F16J 15/12* (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01) *F16J 15/14* (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
B32B 15/06 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022670

(22) 国際出願日: 2020年6月9日(09.06.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-121432 2019年6月28日(28.06.2019) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: N O K株式会社(NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門1丁目12番15号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 渡邊 勲(WATANABE Isao); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O K株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: アインゼル・フェリックス＝ラインハルト, 外(EINSEL Felix-Reinhard et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番2号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ&アインゼル法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION, RUBBER/METAL LAYERED PRODUCT, GASKET, AND METHOD FOR PRODUCING RUBBER/METAL LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: ゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention can realize: a rubber composition which can prevent metal corrosion caused by a sulfur component and can give a gasket having excellent heat resistance; a rubber/metal layered product; a gasket; and a method for producing a rubber/metal layered product. This rubber composition contains 100 parts by mass of an ethylene-acrylate rubber; 1-200 parts by mass of carbon black; 0.1-20 parts by mass of an amine-based crosslinking agent; and 1-50 parts by mass of a foaming agent.

(57) 要約: 硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができ、しかも、耐熱性に優れるガスケットが得られるゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法を実現できる。本発明のゴム組成物は、エチレンアクリレートゴム100質量部と、カーボンプラック1質量部以上200質量部以下と、アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下と、発泡剤を1質量部以上50質量部以下と、を含む。



WO 2020/261975 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法に関し、詳しくは、エチレンアクリレートゴムを含有するゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、NBR、H-NBR及び変性NBRなどのニトリルゴムを含有するゴム組成物が、自動車などのガスケット材料として用いられている。これらのゴム組成物では、硫黄系架橋剤、架橋促進剤及び老化防止剤として硫黄及び硫黄化合物などの硫黄成分が配合されることが多い。しかしながら、ニトリルゴム及び硫黄成分を含有するゴム組成物では、ゴム組成物から硫黄が遊離して電飾部品などの金属を腐食する場合がある。そこで、硫黄成分を用いずにニトリルゴムを架橋するガスケット用素材（例えば、特許文献1参照）及びガスケット材料（例えば、特許文献2参照）が提案されている。

[0003] 特許文献1に記載のガスケット用素材では、キノイド系架橋剤を用いてニトリルゴムを架橋することにより、ガスケット用素材を電装部品に使用した際のガスケット用素材中の硫黄成分に基づく電装部品などの金属腐食を防いでいる。また、特許文献2に記載のガスケット材料では、エポキシ化合物を架橋剤として用いてカルボキシル基変性ニトリルゴムを加硫することにより、ガスケット材料を電子部品に用いた際のガスケット材料中の硫黄成分に基づく電子部品などの金属腐食を防いでいる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-99558号公報

特許文献2：国際公開第2013/011918号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ニトリルゴムのゴム材料では、ニトリルゴムの架橋に過酸化物を含有する過酸化物系架橋剤（パーオキサイド系架橋剤）も用いられている。しかしながら、過酸化物系架橋剤を含有するゴム組成物は、過酸化物が空气中の酸素と反応するので、一般的にオーブン内で加硫するオーブン加硫を用いる発泡ゴム層を有するガスケットの製造には用いることができない。また、特許文献1に記載のガスケット用素材及び特許文献2に記載のガスケット材料では、硫黄成分に基づく電子部品などの腐食を防ぐことができる一方、ゴム材料としてニトリルゴムを用いているので、必ずしも十分な耐熱性が得られず、100℃以上の環境では使用することができない場合がある。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができ、しかも、耐熱性に優れるガスケットが得られるゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法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

[0007] 本発明に係るゴム組成物は、エチレンアクリレートゴム100質量部と、カーボンブラック1質量部以上200質量部以下と、アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下と、発泡剤を1質量部以上50質量部以下と、を含むことを特徴とする。

[0008] 本発明に係るゴム組成物によれば、アミン系架橋剤によりエチレンアクリレートゴムを架橋するので、エチレンアクリレートゴムの架橋に硫黄成分を用いる必要がない。これにより、ゴム組成物は、硫黄系架橋剤を用いる場合と比較して、架橋後のゴム組成物中の硫黄成分の含有量が大幅に少なくなるので、架橋後のゴム組成物中の硫黄成分の遊離に基づく金属部材の腐食を防ぐことができる。また、ゴム組成物は、ゴム成分としてニトリルゴムより耐熱性に優れたエチレンアクリレートゴムを含むので、100℃以上の環境で

も使用可能となる優れた耐熱性を得ることができる。さらに、ゴム組成物は、アミン系架橋剤と空気との反応を防ぐこともできるので、オープン架橋を行った場合であっても、エチレンアクリレートゴムを十分に架橋することができ、架橋後のゴム組成物の金属部材への付着を防ぐことができる。これらにより、ゴム組成物は、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができると共に、耐熱性に優れたガスケットを得ることが可能となる。

[0009] 上記ゴム組成物においては、前記アミン系架橋剤が、ジアミン類を含有することが好ましい。この構成により、アミン系架橋剤を介してエチレンアクリレートゴムが効率よく架橋できるので、架橋後のゴム組成物の耐熱性がより向上する。

[0010] 上記ゴム組成物においては、前記発泡剤が、熱膨張型発泡剤及び熱分解型発泡剤からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。この構成により、ゴム組成物がオープン架橋により架橋時に効率よく発泡するので、耐熱性に優れた発泡ゴム層をえることが可能となる。

[0011] 本発明に係るゴム金属積層体は、金属部材と、前記金属部材上に設けられ、上記ゴム組成物が架橋されてなる発泡ゴム層と、を備えたことを特徴とする。

[0012] 本発明に係るゴム金属積層体によれば、アミン系架橋剤によりエチレンアクリレートゴムを架橋するので、ゴム組成物のエチレンアクリレートゴムの架橋に硫黄成分を用いる必要がない。これにより、ゴム金属積層体は、硫黄系架橋剤を用いる場合と比較して、架橋後の発泡ゴム層物中の硫黄成分の含有量が大幅に少なくなるので、架橋後の発泡ゴム層中の硫黄成分の遊離に基づく金属部材の腐食を防ぐことができる。また、ゴム金属積層体は、ゴム成分としてニトリルゴムより耐熱性に優れたエチレンアクリレートゴムを含むので、100℃以上の環境でも使用可能となる優れた耐熱性を得ることができる。さらに、ゴム金属積層体は、アミン系架橋剤と空気との反応を防ぐこともできるので、ゴム組成物のオープン架橋を行った場合であっても、エチレンアクリレートゴムを十分に架橋することができ、架橋後のゴム組成物の

金属部材への付着を防ぐことができる。これらにより、ゴム金属積層体は、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができると共に、耐熱性に優れたガスケットを得ることが可能となる。

[0013] 上記ゴム金属積層体においては、JIS B2403 9.2項に準拠した腐食及び粘り付き試験において、黄銅板、鋼板及びステンレス鋼板に腐食が生じないことが好ましい。この構成により、ゴム金属積層体は、発泡ゴム層から遊離した成分に基づく金属部材などの腐食を防ぐことが可能となる。

[0014] 上記ゴム金属積層体においては、150℃にて24時間の熱老化前後のJIS K5600-5-4に準拠した引っかき硬度試験（鉛筆法）における前記発泡ゴム層の鉛筆硬度の硬度変化が3ポイント以下であることが好ましい。この構成により、ゴム金属積層体は、耐熱性に優れた発泡ゴム層を得ることが可能となる。

[0015] 本発明に係るガスケットは、上記ゴム金属積層体を備えたことを特徴とする。

[0016] 本発明に係るガスケットによれば、アミン系架橋剤によりエチレンアクリレートゴムを架橋するので、ゴム組成物のエチレンアクリレートゴムの架橋に硫黄成分を用いる必要がない。これにより、ガスケットは、硫黄系架橋剤を用いる場合と比較して、架橋後の発泡ゴム層物中の硫黄成分の含有量が大幅に少なくなるので、架橋後の発泡ゴム層中の硫黄成分の遊離に基づく金属部材の腐食を防ぐことができる。また、ガスケットは、ゴム成分としてニトリルゴムより耐熱性に優れたエチレンアクリレートゴムを含むので、100℃以上の環境でも使用可能となる優れた耐熱性を得ることができる。さらに、ガスケットは、アミン系架橋剤と空気との反応を防ぐこともできるので、ゴム組成物のオープン架橋を行った場合であっても、エチレンアクリレートゴムを十分に架橋することができ、架橋後のゴム組成物の金属部材への付着を防ぐことができる。これらにより、ガスケットは、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができると共に、耐熱性に優れることが可能となる。

[0017] 本実施の形態に係るゴム金属積層体の製造方法は、エチレンアクリレート

ゴム100質量部、カーボンブラック1質量部以上200質量部以下、アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下及び発泡剤1質量部以上50質量部以下を混連してゴム組成物を得るゴム組成物調製工程と、前記ゴム組成物を金属部材上に塗布してオープン架橋により架橋してゴム金属積層体を得る架橋工程とを含むことを特徴とする。

[0018] 本発明に係るゴム金属積層体の製造方法によれば、アミン系架橋剤によりエチレンアクリレートゴムを架橋するので、ゴム組成物のエチレンアクリレートゴムの架橋に硫黄成分を用いる必要がない。これにより、製造されるゴム金属積層体は、硫黄系架橋剤を用いる場合と比較して、架橋後の発泡ゴム層中の硫黄成分の含有量が大幅に少なくなるので、架橋後の発泡ゴム層中の硫黄成分の遊離に基づく金属部材の腐食を防ぐことができる。また、製造されるゴム金属積層体は、ゴム成分としてニトリルゴムより耐熱性に優れたエチレンアクリレートゴムを含むので、100℃以上の環境でも使用可能となる優れた耐熱性を得ることができる。さらに、製造されるゴム金属積層体は、アミン系架橋剤と空気との反応を防ぐこともできるので、ゴム組成物のオープン架橋を行った場合であっても、エチレンアクリレートゴムを十分に架橋することができ、架橋後のゴム組成物の金属部材への付着を防ぐことができる。これらにより、ゴム金属積層体の製造方法は、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができると共に、耐熱性に優れたガスケットが得られるゴム金属積層体を得ることが可能となる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができ、しかも、耐熱性に優れたガスケットが得られるゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法を実現できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明の実施例に係る腐食及び粘り付き試験の説明図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以

下の実施の形態に限定されず、適宜変更して実施可能である。

[0022] (ゴム組成物)

ゴム組成物は、エチレンアクリレートゴム100質量部と、カーボンブラック1質量部以上200質量部以下と、アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下と、発泡剤を1質量部以上50質量部以下と、を含有する。以下、ゴム組成物の各構成要素について詳細に説明する。

[0023] エチレンアクリレートゴム(AEM)は、良好な耐熱性及び耐寒性を有する物質であり、エチレンとアクリル酸エステル類との共重合体である。エチレンアクリレートゴムには、過酸化物系架橋剤により架橋されるエチレンとアクリル酸エステルとの2元共重合体と、エチレンとアクリル酸エステル類とカルボキシル基含有不飽和化合物との3元共重合体とがある。本実施の形態では、エチレンアクリレートゴムとしては、エチレンとアクリル酸エステル類とアミン系架橋剤により架橋されるカルボキシル基含有不飽和化合物との3元共重合体を用いる。このエチレンアクリレートゴムは、カルボキシル基含有不飽和化合物が架橋点となる特殊架橋タイプのアクリルゴム材料である。

[0024] アクリル酸エステル類としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチルなどの炭素数1以上8以下のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、及びアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸n-ブトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピルなどの炭素数1以上8以下のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルコキシアルキルエステルが用いられる。アクリル酸エステル類は、一般的に、アルキル基の鎖長が長くなると耐寒性の点では有利となり、

アルキル基の鎖長が短くなると耐油性の点では有利となる。アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、耐油性及び耐寒性のバランスの観点から、エチルアクリレート及びn-ブチルアクリレートが好ましい。

[0025] カルボキシル基含有不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸などの不飽和カルボン酸、並びに、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルなどのモノアルキルエステルなどが挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基含有不飽和化合物としては、マレイン酸モノn-ブチルエステル、フマル酸モノエチルエステル、フマル酸モノn-ブチルエステルが好ましい。

[0026] エチレンアクリレートゴムは、更に他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合してもよい。他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸アミド、酢酸ビニル、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、エチレン、プロピレン、ピペリレン、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエンなどが挙げられる。

[0027] エチレンアクリレートゴムは、上述したエチレン、アクリル酸エステル類及びカルボキシル基含有不飽和化合物、並びに、他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分を、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などの公知の重合方法で共重合させることにより得られる。

[0028] エチレンアクリレートゴムとしては、例えば、商品名「Vamac（登録商標）GLS」及び「Vamac G」（デュポン・ダウ・エラストマー社製）などの市販品を用いてもよい。

[0029] ゴム組成物におけるエチレンアクリレートゴムの配合量としては、ゴム組成物より得られたガスケットのシール性及び耐熱性を向上する観点から、4

0質量%以上90質量%以下であることが好ましく、45質量%以上85質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上80質量%以下であることが更に好ましい。

[0030] カーボンブラックは、ゴム組成物中に充填材及び補強材として配合される。カーボンブラックとしては、超耐摩耗性(SAF: Super Abrasion Furnace)カーボンブラック、準超耐摩耗性(ISAF: Intermediate Super Abrasion Furnace)カーボンブラック、高耐摩耗性(HAF: High Abrasion Furnace)カーボンブラック及び良加工性チャンネル(EPC: Easy Processing Channel)カーボンブラックなどのハードカーボン、並びに、導電性(XCF: Extra Conductive Furnace)カーボンブラック、良押出性(FEF: Fast Extruding Furnace)カーボンブラック、汎用性(GPF: General Purpose Furnace)カーボンブラック、高応力(HMF: High Modulus Furnace)カーボンブラック、中補強性(SRF: Semi-Reinforcing Furnace)カーボンブラック、微粒熱分解(FT: Fine Thermal)カーボンブラック、及び中粒熱分解(MT: Medium Thermal)カーボンブラックなどのソフトカーボンなどが挙げられる。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。これらの中でも、カーボンブラックとしては、ソフトカーボンが好ましく、ソフトカーボンの中でも、中補強性カーボンブラック及び中粒熱分解カーボンブラックがより好ましい。カーボンブラックとしては、商品名「THERMAX(登録商標) N990 LSR」(キャンカーブ社製)などの中粒熱分解カーボンブラックの市販品を用いてもよく、商品名「HTC#SS」(日鉄カーボン社製)及び商品名「ASAHI#50HG」(旭カーボン社製)などの中補強性カーボンブラックの市販品を用いてもよい。

[0031] カーボンブラックの配合量としては、ゴム組成物より得られたゴム金属積

層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、エチレンアクリレート100質量部に対して、1質量部以上200質量部以下であり、5質量部以上150質量部以下であることが好ましく、10質量部以上100質量部以下であることがより好ましく、15質量部以上80質量部以下であることが更に好ましい。

[0032] カーボンブラックの配合量としては、ゴム組成物より得られたゴム金属積層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、ゴム組成物の全質量に対して、5質量%以上60質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、15質量%以上45質量%以下であることが更に好ましい。

[0033] また、カーボンブラックが中粒熱分解カーボンである場合には、カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物より得られたゴム金属積層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、エチレンアクリレート100質量部に対して、5質量部以上50質量部以下であることが好ましく、10質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、15質量部以上25質量部以下であることが更に好ましい。

[0034] カーボンブラックが中粒熱分解カーボンである場合には、カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物より得られたゴム金属積層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、ゴム組成物の全質量に対して、2.5質量%以上40質量%以下であることが好ましく、7.5質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上17.5質量%以下であることが更に好ましい。

[0035] また、カーボンブラックが中補強性カーボンである場合には、カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物より得られたゴム金属積層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、エチレンアクリレート100質量部に対して、10質量部以上200質量部以下であることが好ましく、25質量部以上100質量部以下であることがより好ましく、45質量部以上65質量部以下であることが更に好ましい。

[0036] カーボンブラックが中補強性カーボンである場合には、カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物より得られたゴム金属積層体のシール性及び耐熱性を向上する観点から、ゴム組成物の全質量に対して、5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、15質量%以上45質量%以下であることが更に好ましい。

[0037] <架橋剤>

架橋剤（加硫剤）は、エチレンアクリレートゴム間に架橋結合を形成する。本実施の形態では、架橋剤としては、アミン系架橋剤が用いられる。アミン系架橋剤としては、エチレンアクリレートゴムに含まれるカルボキシル基含有不飽和化合物由来の架橋点であるカルボキシル基と容易に架橋構造を形成し得る観点から、ジアミン類が好ましい。

[0038] ジアミン類としては、脂肪族であってもよく、芳香族であってもよい。ジアミン類としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、4, 4' -メチレンビス（シクロヘキシルアミン）カルバメート、4, 4' -メチレンジアニリン、4, 4' -オキシフェニルジフェニルアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4' -メチレンビス（o-クロロアニリン）、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、4, 4' -（p-フェニレンジイソプロピリデン）ジアニリン、2, 2' -ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、4, 4' -ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物及びヘキサメチレンジアミン-ジベンゾエート塩などが挙げられる。これらの中でも、アミン系架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、4, 4' -メチレンビス（シクロヘキシルアミン）カルバメート及び4, 4' -ジアミノジフェニルエー

テルからなる群から選択された少なくとも1種のアルキレンジアミン類が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカルバメートを含むアルキレンジアミン類がより好ましい。また、アミン系架橋剤としては、例えば、商品名「ケミノックス AC6-66（ヘキサメチレンジアミンカルバメート）」（ユニマテック社製）、商品名「Diak No. 1（ヘキサメチレンジアミンカルバメート）」（デュポン・ダウ・エラストマー社製）、商品名「Diak No. 3 : N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン」（デュポン・ダウ・エラストマー社製）、商品名「Diak No. 4（4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）カルバメート）」（デュポン・ダウ・エラストマー社製）、商品名「DADPE :（4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル）」（サンケミカル社製）などの市販品を用いてもよい。

[0039] アミン系架橋剤の配合量としては、架橋密度を向上してゴム組成物の耐熱性を向上する観点から、エチレンアクリレートゴム100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上10質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上7.5質量部以下であることが更に好ましい。

[0040] また、アミン系架橋剤の配合量としては、架橋密度を向上してゴム組成物の耐熱性を向上する観点から、ゴム組成物の全質量に対して、エチレンアクリレートゴム100質量部に対して、0.5質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.75質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上3質量%以下であることが更に好ましい。

[0041] アミン系架橋促進剤は、アミン系架橋剤によるエチレンアクリレートゴムの架橋反応の形成を促進する。アミン系架橋促進剤としては、例えば、非晶質シリカ担体に吸着した第3級アミン錯体などのアミン系架橋促進剤が挙げられる。アミン系架橋促進剤としては、例えば、「Vulcofac（登録商標）ACT-55（アミノ化誘導体：非晶質シリカ担体に吸着した第3級アミン錯体）」（デュポン社製）などの市販品を用いてもよい。

[0042] アミン系架橋促進剤の配合量は、例えば、架橋密度を向上してゴム組成物

の耐熱性を向上する観点から、エチレンアクリレートゴム100質量部に対して、0.1質量部以上15質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上10質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上5質量部以下であることが更に好ましい。

[0043] アミン系架橋促進剤の配合量は、例えば、架橋密度を向上してゴム組成物の耐熱性を向上する観点から、ゴム組成物の全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上5質量%以下であることがより好ましく、0.75質量%以上3質量%以下であることが更に好ましい。

[0044] 発泡剤としては、本発明の効果を奏する範囲で各種発泡剤を用いることができる。発泡剤としては、例えば、各種熱膨張型発泡剤及び各種熱分解型発泡剤が用いられる。熱膨張型発泡剤としては、例えば、低沸点炭化水素膨張剤を封入した熱膨張性マイクロカプセルが挙げられる。また、熱分解型発泡剤としては、例えば、熱分解性を有する有機化合物又は無機化合物を含有する化学発泡剤が挙げられる。化学発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、N, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン及びN, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどの有機化合物を含有する化学発泡剤、並びに、炭酸水素ナトリウムなどの無機化合物を含有する化学発泡剤が挙げられる。これらの中でも、発泡剤としては、ゴム組成物から得られるガスケットのシール性及び耐熱性を向上する観点から、熱膨張性マイクロカプセル及びアゾジカルボンアミドを含有する化学発泡剤が好ましい。

[0045] 発泡剤としては、例えば、商品名「アドバンセル EM304（熱膨張性マイクロカプセル）」（積水化学社製）及び商品名「ビニホール AC#3（アゾジカルボンアミド）」（永和化成社製）などの市販品を用いてもよい。

[0046] 発泡剤の配合量としては、架橋時にゴム組成物を効率よく発泡させてゴム組成物を用いたガスケットのシール性及び耐熱性に優れた発泡ゴム層を得る観点から、エチレンアクリレートゴム100質量部に対して、1質量部以上

50質量部以下であることが好ましく、5質量部以上45質量部以下であることがより好ましく、7.5質量部以上40質量部以下であることが更に好ましい。

[0047] 発泡剤の配合量としては、架橋時にゴム組成物を効率よく発泡させてゴム組成物を用いたガスケットのシール性及び耐熱性に優れた発泡ゴム層を得る観点から、ゴム組成物の全質量に対して、1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上25質量%以下であることが更に好ましい。

[0048] また、ゴム組成物は、必要に応じて、炭酸カルシウム及びシリカなどの充填剤を含んでいてもよい。炭酸カルシウムとしては、重質炭酸カルシウム及び合成炭酸カルシウムなどの各種炭酸カルシウムを用いることができる。

[0049] また、ゴム組成物は、必要に応じて、酸化亜鉛、可塑剤、ステアリン酸、老化防止剤及びパラフィンワックスなどのゴム工業で一般的に用いられている助剤を含有してもよい。

[0050] 可塑剤は、ゴム組成物の粘度を適度に下げて加工性を向上する加工助剤として機能する。可塑剤としては、例えば、商品名「メザモール（登録商標）」（ランクセス社製）などの市販品が挙げられる。可塑剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、例えば、1質量部以上50質量部以下である。

[0051] ステアリン酸としては、例えば、商品名「DTST」（ミヨシ油脂社製）などの市販品を用いてもよい。ステアリン酸の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上10質量部以下である。

[0052] 老化防止剤としては、例えば、商品名「ノクラック（登録商標）CD」（4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン）などの市販品を用いてもよい。老化防止剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上10質量部以下である。

[0053] （ゴム金属積層体）

次に、本実施の形態に係るゴム金属積層体について説明する。本実施の形態に係るゴム金属積層体は、金属部材と、金属部材上に設けられ、上記ゴム

組成物が架橋されてなる発泡ゴム層とを備える。このゴム金属積層体は、各種ガスケットなどのシール部材として好適に用いることができる。

[0054] 本実施の形態に係るゴム金属積層体においては、発泡ゴム層は、150℃にて24時間の熱老化前後のJIS K5600-5-4に準拠した引っかかり硬度試験（鉛筆法）における鉛筆硬度の硬度変化が3ポイント以下であることが好ましい。これにより、ゴム金属積層体は、耐熱性に優れた発泡ゴム層を得ることが可能となる。ここでの硬度変化とは、鉛筆硬度の変化量である。硬度変化は、例えば、150℃にて24時間の熱老化前の鉛筆硬度が6Bであって、150℃にて24時間の熱老化後の鉛筆硬度が5Bである場合には、硬度変化は1ポイントとなる。また、150℃にて24時間の熱老化前の鉛筆硬度がFであって、150℃にて24時間の熱老化後の鉛筆硬度がHである場合には、硬度変化は1ポイントとなる。上記鉛筆硬度の硬度変化は、2ポイント以下であることがより好ましく、1ポイント以下であることが更に好ましい。

[0055] 発泡ゴム層の発泡倍率は、ゴム金属積層体を用いたガスケットなどのシール部材のシール性を向上する観点から、2倍以上であることが好ましく、2.5倍以上であることがより好ましく、3倍以上であることが更に好ましく、また20倍以下であることが好ましく、10倍以下であることがより好ましく、7.5倍以下であることが更に好ましい。ここでの発泡倍率とは、下記式（1）に基づいて算出されるものである。

発泡倍率 = (架橋後のゴム金属積層体の厚さ - 鋼板厚さ) / (架橋前のゴム金属積層体の厚さ - 鋼板厚み) . . . 式（1）

[0056] 本実施の形態に係るゴム積層体においては、JIS B2403 9.2項に準拠した腐食及び粘り付き試験において、黄銅板、鋼板及びステンレス鋼板に腐食が生じないことが好ましい。これにより、ゴム金属積層体は、発泡ゴム層から遊離した成分に基づく金属部材などの腐食を防ぐことが可能となる。

[0057] また、本実施の形態に係るゴム積層体においては、JIS B2403

9. 2項に準拠した腐食及び粘り付き試験において、黄銅板、鋼板及びステンレス鋼板に転写（粘り付き）が生じないことが好ましい。これにより、ゴム金属積層体は、発泡ゴム層から金属部材などへのゴム成分の転写を防ぐことが可能となる。以下、本実施の形態に係るゴム金属積層体の各種構成要素について詳細に説明する。

- [0058] 金属部材としては、例えば、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛メッキ鋼及び銅などの金属板が用いられる。鉄としては、例えば、冷間圧延鋼板（SPCC: Steel Plate Cold Commercial）、高張力鋼板及び軟鋼板などが用いられる。また、ステンレス鋼としては、例えば、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系などのステンレス鋼板を用いることができる。ステンレス鋼の具体例としては、例えば、SUS304、SUS301、SUS301H及びSUS430などが挙げられる。アルミニウムとしては、アルミニウム板及びアルミニウムダイキャスト板などが用いられる。
- [0059] 金属部材は、アルカリ脱脂処理などにより表面を脱脂した状態で用いることが好ましい。また、金属部材は、必要に応じて金属表面をショットブラスト、スコッチブライド（登録商標）、ヘアライン及びダル仕上げなどで粗面化して用いられる。
- [0060] 金属部材は、接着剤との接着面が下地処理（表面処理）されてなることが好ましい。下地処理としては、特に制限はなく、公知の下地処理を用いることができる。下地処理としては、金属部材として冷間圧延鋼板、高張力鋼板などの鉄材やステンレス材を用いる際には、各種化成処理剤を用いた化成処理法や、亜鉛などの金属による電気めっき、溶融めっきなどの各種めっき法が好ましい。金属部材の化成処理剤としては、例えば、リン酸亜鉛処理剤やリン酸鉄処理剤等のリン酸系処理剤、塗布型クロメート処理剤などが挙げられる。化成処理剤としては、環境保護の観点から、クロムを実質的に含まないクロムフリーの化成処理剤が好ましい。
- [0061] 化成処理剤による金属部材の下地処理は、噴霧、スプレー、浸漬、刷毛塗

り及びロールコーターなどの公知の接液方法によって化成処理剤を金属部材に接液することによって行われる。反応性の化成処理剤の場合には、反応に必要な時間及び温度を確保することが求められる。

[0062] ゴム金属積層体は、下地処理に加え、あるいは、下地処理に代えて、金属部材上にプライマー層が形成されていることが好ましい。下地処理を施したり、プライマー層を設けたりすることにより、ゴム金属積層体におけるゴム層と金属部材との接着性が向上し、ゴム金属積層体の耐熱性及び耐水性を大幅に向上することができる。また、ゴム金属積層体は、下地処理を施したり、プライマー層を形成したりすることにより、ゴム金属積層体と他の金属板などを積層した積層複合金属であるガスケットとして好適に用いることができる。

[0063] プライマー層は、シリコン化合物や、チタン、ジルコニウム、バナジウム、アルミニウム、モリブデン、タングステン、マンガン、亜鉛及びセリウムなどの金属の化合物、並びに、これらの酸化物などの無機系化合物、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びポリウレタンなどの有機系化合物、などにより設けることができる。プライマー層は、一般に市販されているプライマー溶液を用いてもよいし、その他、各種公知技術によるプライマー溶液を用いて、設けることが可能である。

[0064] プライマー層は、上述した各種無機系化合物や有機系化合物を含む原料を有機溶剤や水系溶剤に溶解乃至分散させたプライマー溶液により設けられる。使用可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン及びメチルエチルケトンなどのケトン類などを挙げることができる。プライマー溶液は、液安定性が保たれる限りにおいては、水系溶剤を用いた水性溶液として調製してもよい。

[0065] 得られたプライマー溶液は、金属板上にスプレー、浸漬、刷毛及びロールコーターなどを用いて塗布する。そして、プライマー層は、金属板上に塗布したプライマー溶液を室温又は温風にて乾燥させたり、焼付け処理したりす

ることにより設けられる。

[0066] 接着剤は、ゴム層と金属部材とを接着する。接着剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂及びシランなどの一般に市販されている接着剤が用いられる。これらの接着剤は、ゴム金属積層体の用途に応じて適宜選択することができる。

[0067] ゴム金属積層体においては、金属板とゴム層とが、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された少なくとも1種を介して接着されてなることが好ましい。これにより、ゴム金属積層体は、金属板とゴム層との接着性が向上するので、各種ガスケットなどに用いた際のシール対象部材のシール性がより向上する。

[0068] フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂が用いられる。ノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、接着剤としては、ノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の2種類のフェノール樹脂並びに未架橋ニトリルゴムを含むものを用いてもよい。

[0069] ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下において縮合反応させたものが用いられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールAなどのフェノール性水酸基に対してo-位及びp-位の少なくとも1つに2個又は3個の置換可能な水素原子を有するものが用いられる。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。酸触媒としては、例えば、シュウ酸、塩酸及びマレイン酸などが用いられる。これらの中でも、ノボラック型フェノール樹脂としては、金属板とゴム層との接着性を向上する観点から、融点80℃以上150℃以下のものが好ましく、m-クレゾールとホルムアルデヒドとを用いて得られた融点120度以上のものがより好ましい。

[0070] レゾール型フェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドとを塩基触媒の存在下において縮合反応させたものが用いられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール及び、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールAなどのフェノール性水酸基に対してo-位及びp-位の少なくとも1つに2個又は3個の置換可能な水素原子を有するものが用いられる。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。塩基触媒としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウムなどが用いられる。

[0071] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、ビフェニル型、臭素化エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのエポキシ樹脂の中でも、市販品の入手が容易である観点及び耐熱性に優れる観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば、DIC社製の商品名「EPICLON 860」、「EPICLON 1055」、「EPICON 2050」、「EPICLON 3050」、商品名「EPICLON 4050」、「EPICLON 7050」、「EPICLON HM-091」などの市販品を用いてもよい。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC社製の商品名「EPICLON N-660」、「EPICLON N-670」、「EPICLON N-680」、「EPICLON N-690」などの市販品を用いてもよい。

[0072] 上述した各種接着剤は、有機溶剤に溶解させた溶液として用いられる。有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが用いられる。これらの有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

- [0073] 接着剤は、例えば、ノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して、レゾール型フェノール樹脂10質量部以上1000質量部以下の割合で配合することが好ましく、60質量部以上400質量部以下の割合で配合することがより好ましい。接着剤は、ノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して、レゾール型フェノール樹脂を1000質量部以下とすることにより、ゴム層の接着性の低下を防ぐことができ、また10質量部以上とすることにより、金属部材の表面との接着性の低下を防ぐことが可能となる。
- [0074] 接着剤は、金属部材とゴム層との接着性を向上する観点から、プライマー層を形成した金属板上に設けることが好ましい。また、接着剤層は、一層として設けてもよく、多層として設けてもよい。接着剤層は、金属部材上に設けられたプライマー層上に有紀金属化合物を含むフェノール系接着剤層を形成した後、当該接着剤層上に更にフェノール系接着剤層を設けて接着剤を多段構造として設けてもよい。このような多段構造の接着剤層とすることにより、プライマー層とゴム層との接着性をより強固にすることが可能となる。
- [0075] 接着剤は、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤及びこれらの混合溶媒を用いて固形分濃度が1質量%以上10質量%以下の接着剤溶液として調整される。接着剤の溶液は、金属部材上に塗布された後、100℃以上250℃以下の条件で1分間以上30分間程度の乾燥及び焼付け処理することにより、接着剤層となる。接着剤の塗工量は、塗布後の乾燥及び焼付け処理後に、50mg/m²以上2000mg/m²以下の範囲とすることが好ましい。また、接着剤は、乾燥後の接着剤層の厚さが0.5μm以上5μm以下となるように塗布することが好ましい。
- [0076] また、発泡ゴム層は、本発明の効果を奏する範囲で他のゴム成分を含有してもよい。他のゴム成分としては、例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体であるニトリルゴム (NBR: Nitrile Butadiene Rubber)、ニトリルゴムの不飽和結合部分を水素化した水素化ニトリルゴム (H-NBR)、ニトリルゴムを変性した変性ニトリルゴム、及

びフッ素ゴムなどの各種ゴム材料が挙げられる。

- [0077] 発泡ゴム層は、ガスケットとして用いた際に十分なシール性及び耐熱性を得る観点から、架橋後の厚さが10 μ m以上700 μ m以下であることが好ましく、20 μ m以上600 μ m以下であることがより好ましく、30 μ m以上500 μ m以下であることが更に好ましい。
- [0078] 上記実施の形態に係るゴム金属積層体は、ステンレス鋼板などの金属部材と、ゴム成分、カーボンブラック、アミン系架橋剤及び発泡剤を配合し、必要に応じて、架橋促進剤、炭酸カルシウム、シリカ、可塑剤及び各種助剤を配合し、インタミックス、ニーダ、バンバリーミキサなどの密封混練機又はオープンロールにて混練したゴム組成物を有機溶剤に溶解した溶液を用いて製造される。ゴム金属積層体は、必要に応じて表面処理した金属部材上に、接着層を介して上記ゴム組成物を塗布した後、例えば、ゴム組成物を160 $^{\circ}$ C以上250 $^{\circ}$ C以下で0.5分以上30分以下程度の条件のオーブン内で架橋するオープン架橋により発泡ゴム層とすることにより製造される。なお、ゴム金属積層体は、ゴムの粘着防止の観点から、樹脂系及びグラファイト系などのコーティング剤をゴム層上に塗布してもよい。
- [0079] ゴム組成物の金属部材上への塗布方法は、金属部材上にゴム組成物を塗布できるものであれば特に制限はない。ゴム組成物は、スプレー法、ディッピング法、ロールコート法、ディスペンサー法などが挙げられる。
- [0080] ゴム組成物の製造時及び金属部材上への塗布時には、必要に応じてゴム組成物に有機溶剤を加えて粘度調整をしてもよい。有機溶剤としては、ゴム組成物の粘度を所望の粘度に調整できるものであれば特に制限はない。有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0081] 以上説明したように、上記実施の形態によれば、アミン系架橋剤によりエチレンアクリレートゴムを架橋するので、エチレンアクリレートゴムの架橋

に硫黄成分を用いる必要がない。これにより、ゴム組成物は、硫黄系架橋剤を用いる場合と比較して、架橋後のゴム組成物中の硫黄成分の含有量が大幅に少なくなるので、架橋後のゴム組成物中の硫黄成分の遊離に基づく金属部材の腐食を防ぐことができる。また、ゴム組成物は、ゴム成分としてニトリルゴムより耐熱性に優れたエチレンアクリレートゴムを含むので、100℃以上の環境でも使用可能となる優れた耐熱性を得ることができ、耐熱用途への適用も可能となる。さらに、ゴム金属積層体は、アミン系架橋剤と空気との反応を防ぐこともできるので、ゴム組成物のオープン架橋を行った場合であっても、エチレンアクリレートゴムを十分に架橋することができ、架橋後のゴム組成物の金属部材への付着を防ぐことができる。そして、ゴム金属積層体は、発泡剤を含有するゴム組成物により発泡ゴム層を設けるので、発泡ゴム層中に存在する多くの気泡により、ガスケットに用いた際の圧縮率を大きくでき、面粗度の粗いフランジ及び低面圧下でのシール性に優れる。これらにより、ゴム組成物は、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができると共に、耐熱性に優れたガスケットを得ることが可能となる。

実施例

[0082] 以下、本発明の効果を明確にするために行った実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。

[0083] 本発明者は、上記実施の形態に係るゴム金属積層体を作製し、作製したゴム金属積層体について圧縮試験を実施して評価した。以下、本発明者が調べた内容について説明する。

[0084] (実施例1)

<発泡特性評価用サンプルの作製>

厚さ600 μ mの冷間圧延鋼板(SPCC:Steel Plate Cold Commercial)をリン酸亜鉛処理による化成処理を施した。次に、化成処理を施した冷間圧延鋼板にプライマー(ケムロック(登録商標)AP133、LOAD社製)をメタノールで固形分2質量%に希釈した

プライマー溶液を浸漬塗布し、200℃にて10分間の熱処理を行って冷間圧延鋼板上に厚さ1μm以下のプライマー層を設けた。次に、プライマー層上にフェノール樹脂系接着剤（シクソン 715A、ロームアンドハース社製）97質量%及びヘキサメチレンテトラミン含有硬化剤B（シクソン 715B、ロームアンドハース社製）3質量%をメチルエチルケトン440質量部及びメタノール110質量部の混合溶媒にて固形分濃度6質量%に希釈して浸漬塗布した後、170℃にて5分間の熱処理を行って接着剤層を設けた。

[0085] 次に、エチレンアクリレートゴム（商品名「VAMAC（登録商標） G L S」、デュポン社製）100質量部、カーボンブラックA（中粒熱分解カーボンブラック：商品名「THERMAX（登録商標） N990 LSR、」キャンカーブ社製）20質量部、ステアリン酸（商品名「DTST」、ミヨシ油脂社製）2質量部、老化防止剤（4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン：商品名「ノクラック（登録商標） CD」、ランクセス社製）2質量部、アミン系架橋剤（ヘキサメチレンジアミンカルバメート：商品名「ケミノックス AC6-66」、ユニマテック社製）2質量部、アミン系架橋促進剤（非晶質シリカ担体に吸着した第3級アミン錯体：商品名「バルコファック ACT-55」、デュポン社製）1.6質量部、及び熱分解型発泡剤（アゾジカルボンアミド：商品名「ビニホール AC#3」、永和化成社製）30質量部をニーダ及びオープンロールなどで混練してゴム組成物を得た。得られたゴム組成物を質量比でメチルエチルケトン：トルエン=2：8の比率で混合した混合溶媒に溶解させて、ゴム組成分の固形分濃度が25質量%以上35質量%以下となるようにしてゴム組成溶液を調整した。次に、ゴム組成物溶液を冷間圧延鋼板の一方の主面上の接着剤層上に均一に塗布した後、60℃にて5分間乾燥することによりゴム金属積層体の発泡特性評価用サンプルを作製した。

[0086] <発泡特性評価>

作製した発泡特性評価用サンプルの架橋前のゴム金属積層体全体の厚さ及

び冷間圧延鋼板の厚さを測定した後、200℃にて3分間架橋して架橋後のゴム金属積層体全体の厚さを測定した。発泡倍率は、下記式(1)にて算出した。

$$\text{発泡倍率} = (\text{架橋後のゴム金属積層体の厚さ} - \text{鋼板厚さ}) / (\text{架橋前のゴム金属積層体の厚さ} - \text{鋼板厚さ}) \quad \dots \quad \text{式(1)}$$

[0087] <耐熱性評価>

発泡特性評価用サンプルを架橋した後、JIS K5600-5-4の「塗膜の機械的性質-引っかき硬度(鉛筆法)」に準拠し、手かき法により鉛筆硬度を測定して耐熱性評価を実施した。鉛筆としては、日本塗料検定協会検定の硬度6B~6Hの鉛筆(三菱鉛筆社製)を使用した。鉛筆硬度は、硬度が高い鉛筆から引っかき硬度の測定を開始し、発泡ゴム層の削れが生じなくなるまで鉛筆の硬度を順に下げて測定した硬度種別により判定した。本実施例では、ゴム金属積層体のゴム層が発泡ゴムであることから下記判断基準に基づいて判定した。

・鉛筆で引っかいた際に、引っかいた箇所が単に白く線状に跡がつく程度の凹みについては削れではないと判定した。

・鉛筆で引っかいた際に、引っかいた箇所がスティックスリップにより凸凹の傷がついた場合は、ゴムが削れたと判定した。

・鉛筆で引っかいた際に、引っかいた箇所のゴムがはがれた場合は、ゴムが削れたと判定した。

引っかき硬度の測定は、150℃24時間の熱航路前後で実施し、熱老化による鉛筆硬度の硬度変化度が小さいものを耐熱性が良好と判断した。硬度変化度は、例えば、老化前硬度が6Bであり、老化後硬度が3Bの場合には、+3ポイントとして評価した。耐熱性評価は、下記評価基準に基づいて評価した。

○：硬度変化度が+2ポイント以内

×：硬度変化度が+3ポイント以上

[0088] <腐食性評価及び粘り付き性評価>

厚さ200 μ mのステンレス鋼板（型番「SUS301H」）に、プライマー（ケムロック（登録商標）AP133、LOAD社製）をメタノールで固形分2質量%に希釈したプライマー溶液を浸漬塗布し、200℃にて10分間の熱処理を行って冷間圧延鋼板上にプライマー層を設けた。次に、プライマー層上にフェノール樹脂系接着剤（シクソン 715A、ロームアンドハース社製）97質量%及びヘキサメチレンテトラミン含有硬化剤B（シクソン 715B、ロームアンドハース社製）3質量%をメチルエチルケトン440質量部及びメタノール110質量部の混合溶媒にて固形分濃度6質量%に希釈して浸漬塗布した後、170℃にて5分間の熱処理を行って接着剤層を設けた。

[0089] 次に、上記発泡特性評価用サンプルの作成時に用いたゴム組成物溶液を、ステンレス鋼板の一方の主面上の接着剤層上に架橋前の発泡ゴム層の厚さが80 μ m以上100 μ mとなるように均一に塗布し、60℃にて5分間乾燥させた。次に、上記ゴム組成物溶液をステンレス鋼板の他方の主面上の接着剤層上に架橋前の発泡ゴム層の厚さが80 μ m以上100 μ mとなるように均一に塗布し、60℃にて5分間乾燥させた。次に、発泡ゴム層を設けたステンレス鋼板をオープンで200℃にて3分間架橋してゴム金属積層体の腐食性及び粘り付き性評価の評価用サンプルを作製した。

[0090] 腐食性評価及び粘り付き性評価は、Vパッキンで使用されているJIS B2403 9.2項の「腐食及び粘り付き試験」に準拠して実施した。作製した評価用サンプルを幅25mm、長さ50mmに裁断して4個の試験片を取り出した。厚さ3mm、幅25mm、長さ50mmの黄銅板（型番「C2801」）、鋼板（型番「SS400」）及びステンレス鋼板（型番「SUS304」）の3種類の金属板の表面を紙やすり（番手：#400）でよく磨いた後、ヘキササン中で超音波洗浄により脱脂洗浄し、試験片と金属板とを交互に密着させて積み重ねて挟んだ。

[0091] 図1は、本発明の実施例に係る腐食及び粘り付き試験の説明図である。図1に示すように、腐食及び粘り付き試験では、ゴム金属積層板の第1試験片

100-1から第4試験片100-4を用いた。第1試験片100-1～第4試験片100-4は、それぞれステンレス鋼板101-1～101-4と、ステンレス鋼板101-1～101-4の一方の主面上に設けられた第1ゴム層101a-1～104a-1と、ステンレス鋼板101-1～101-4の他方の主面上に設けられた第2ゴム層101b-1～104b-1とを備える。腐食及び粘り付き試験では、第1試験片100-1の第1ゴム層102a-1上に黄銅板201を積層し、黄銅板201上に第2試験片100-2の第2ゴム層102b-2を積層し、第2試験片100-2の第1ゴム層102a-2上に鋼板202を積層し、鋼板202上に第3試験片100-3の第2ゴム層102b-3を積層し、第3試験片100-3の第1ゴム層102a-3上にステンレス鋼板203を積層し、ステンレス鋼板203上に第4試験片100-4の第2ゴム層102b-4を積層した試験体10を用いた。試験体10を70℃に保った恒温槽に24時間入れた後に、黄銅板201、鋼板202及びステンレス鋼板203の各金属板の腐食及び粘着の状態をそれぞれ目視にて確認し、下記評価基準にて評価した。評価結果を下記表1に示す。

<腐食性評価基準>

○：金属板に腐食がない

×：金属板に腐食がある

<粘り付き性評価基準>

○：金属板への転写（粘り付き）がない

×：金属板への転写（粘り付き）がある

[0092]（実施例2）

熱分解型発泡剤に代えて、熱膨張型発泡剤（マイクロカプセル：商品名「アドバンセル（登録商標）EM304」、積水化学社製）9質量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0093]（実施例3）

熱膨張型発泡剤の配合量を16質量部としたこと以外は、実施例2と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0094] (実施例4)

さらに、カーボンブラックB (中補強性 (SRF : Semi-Reinforcing Furnace) カーボンブラック : 商品名「HTC#SS」、日鉄カーボン社製) 54質量部を用いたこと、及び熱膨張型発泡剤の配合量を20質量部としたこと以外は、実施例3と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0095] (実施例5)

熱膨張型発泡剤の配合量を30質量部としたこと以外は、実施例4と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0096] (実施例6)

アミン系架橋剤の配合量を5質量部としたこと、及びアミン系架橋促進剤の配合量を2質量部としたこと及び熱膨張型発泡剤の配合量を35質量部としたこと以外は、実施例5と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0097] (実施例7)

熱膨張型発泡剤の配合量を20質量部としたこと以外は、実施例6と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0098] (比較例1)

エチレンアクリレートゴムに変えて、ニトリルゴム (高ニトリル : 結合アクリロニトリル含量41.5% : 商品名「JSR N220S」、JSR社製) 100質量部を用いたこと、酸化亜鉛 (正同化学社製) 5質量部を用いたこと、可塑剤 (非フタル酸系可塑剤 : 商品名「メザモール」、ランクセス

社製) 8質量部を用いたこと、アミン系架橋剤に代えて、硫黄系架橋剤(商品名「コロイド硫黄A」、鶴見化学社製) 1. 2質量部を用いたこと、アミン系促進剤に代えて、硫黄系架橋促進剤A(ジベンゾチアジルスルフィド:商品名「ノクセラードM-10」、大内新興化学社製) 0. 6質量部及び硫黄系架橋促進剤B(テトラメチルチウラムジルスルフィド:商品名「アクセルTS-10」、大内新興化学社製) 2. 2質量部を用いたこと、及び熱分解型発泡剤に代えて、熱膨張型発泡剤(マイクロカプセル:商品名「アドバンセル(登録商標) EM304」、積水化学社製) 12質量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0099] (比較例2)

硫黄系架橋剤に代えて、キノイド系架橋剤(p-キノンジオキシム:商品名「バルノック GM-P」、大内新興化学社製) 8質量部を用いたこと、架橋促進剤A、Bに代えて、架橋助剤(m-フェニレンジマレイミド商品名「バルノック PM」、大内新興化学社製) 3質量部を用いたこと以外は、比較例1と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0100] (比較例3)

硫黄系架橋剤に代えて、過酸化物系架橋剤(ジクミルパーオキサイド:商品名「パークミル D」、日油社製) 2質量部を用いたこと、架橋助剤を用いなかったこと以外は、比較例2と同様にしてゴム金属積層体を作製し、発泡特性評価、耐熱性評価及び腐食性評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

[0101]

[表1]

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
ゴム成分	エチレンアクリレートゴム	100	100	100	100	100	100	100			
	ニトリルゴム								100	100	100
充填剤	カーボンブラックA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	カーボンブラックB				54	54	54	54			
架橋剤	アミン系架橋剤	2	2	2	2	2	5	5			
	アミン系架橋促進剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	2	2			
	硫黄系架橋剤								1.2		
	硫黄系架橋促進剤A								0.6		
	硫黄系架橋促進剤B								2.2		
	キノイド系架橋剤									8	
	架橋助剤									3	
	過酸化合物系架橋剤										2
発泡剤	熱分解型発泡剤	30									
	熱膨張型発泡剤		9	16	20	30	35	20	12	12	12
助剤	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛								5	5	5
	可塑剤								8	8	8
総量(発泡剤を除く)		128	128	128	182	182	185	185	141	148	139
発泡特性 評価	鋼板厚み(μm)	615	615	615	615	615	612	612	613	615	607
	加硫前厚み(μm)	700	710	695	704	712	721	703	700	700	688
	加硫後厚み(μm)	806	868	1030	925	1105	1145	877	972	1020	880
	発泡倍率	2.25	2.66	5.19	3.48	5.05	4.89	2.91	4.13	4.76	3.37
耐熱性 評価	熱老化前鉛筆硬度	F	3B	6B	2B	5B	6B	HB	6B	6B	6B
	熱老化後鉛筆硬度	H	2B	6B	B	4B	4B	HB	B	3B	3B
	硬度変化度(ポイント)	+1	+1	±0	+1	+1	+2	±0	+6	+3	+3
	判定	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
腐食性 評価	黄銅板	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	鋼板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ステンレス鋼板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	判定	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
粘り付き性 評価	黄銅板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	鋼板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	ステンレス鋼板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0102] 上記表1における各成分の配合量は、下記の通りである。

エチレンアクリレートゴム：商品名「VAMAC GLS」（デュポン社製）

ニトリルゴム：高ニトリルゴム（結合アクリロニトリル含量41.5%）
：商品名「JSR N220S」（JSR社製）

カーボンブラックA：中粒熱分解（MT：Medium Thermal）
）カーボンブラック：商品名「THERMAX N990 LSR、」（キャンカーブ社製）

カーボンブラックB：中補強性（SRF：Semi-Reinforced）

ng Furnace) カーボンブラック：商品名「HTC#SS」（日鉄カーボン社製）

アミン系架橋剤：ヘキサメチレンジアミンカルバメート：商品名「ケミノックス AC6-66」（ユニマテック社製）

アミン系架橋促進剤：アミノ化誘導体（非晶質シリカ担体に吸着した第3級アミン錯体）：商品名「Vulcofac ACT-55」（デュポン社製）

硫黄系架橋剤：コロイド硫黄A（鶴見化学社製）

硫黄系架橋促進剤A：ジベンゾチアジルスルフィド：商品名「ノクセラ DM-10」（大内新興化学社製）

硫黄系架橋促進剤B：テトラメチルチウラムジスルフィド：商品名「アクセル TS-10」（大内新興化学社製）

キノイド系架橋剤：p-キノンジオキシム：商品名「バルノック GM-P」（大内新興化学社製）

架橋助剤：m-フェニレンジマレイミド：商品名「バルノック PM」（大内新興化学社製）

過氧化物系架橋剤：ジクミルパーオキサイド：商品名「パークミル D」（日油社製）

ステアリン酸：商品名「DTST」（ミヨシ油脂社製）

老化防止剤：4,4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン：商品名「ノクラック CD」（ランクセス社製）

酸化亜鉛（正同化学社製）

可塑剤：非フタル酸系可塑剤：商品名「メザモール」（ランクセス社製）

熱分解型発泡剤：アゾジカルボンアミド：商品名「ビニホール AC#3」（永和化成社製）

熱膨張型発泡剤：マイクロカプセル：商品名「アドバンセル EM304」（積水化学社製）

[0103] 表1から分かるように、ゴム層がエチレンアクリレートゴム及びアミン系

架橋剤を含有するゴム金属積層体は、ゴム層の発泡倍率が十分に得られるだけでなく、耐熱性、腐食性及び粘り付き性に優れることが分かる（実施例1～実施例7参照）。また、実施例1と実施例2～実施例7とを対比すると、発泡剤としては、熱膨張性型発泡剤及び熱分解型発泡剤のいずれを用いても安定した発泡特性が得られ、優れた耐熱性、腐食性及び粘り付き性が得られることが分かる。また、実施例1～実施例7から分かるように、発泡剤の配合量、カーボンブラックの配合量、アミン系架橋剤の配合量を変化させても優れた耐熱性、腐食性及び粘り付き性が得られることが分かる。

[0104] これに対して、ニトリルゴムを硫黄系架橋剤で架橋した場合には、腐食及び粘り付き試験で黄銅板が腐食する結果となり腐食性が不良となった（比較例1参照）。この結果は、ゴム層中に含まれる硫黄系架橋剤に基づく硫黄成分により黄銅板が腐食されたためと考えられる。また、ニトリルゴムを過酸化物系架橋剤で架橋した場合には、腐食及び粘り付き試験で腐食が生じなかった一方、鋼板及びステンレス鋼板にゴムが貼り付き一部が転写する結果となり、粘り付き性が不良となった（比較例3参照）。この結果は、過酸化物系架橋剤は、空気中の酸素と反応したために、空気中で十分な架橋ができなかったためと考えられる。また、比較例1、比較例2では、耐熱試験前後での鉛筆硬度変化が大きく、耐熱性が不良となった。この結果は、ニトリルゴムを用いたために、十分な耐熱性が得られなかったためと考えられる。さらに、ニトリルゴムをキノイド系架橋剤で架橋した場合は、腐食性及び粘り付き性が良好となる一方、比較例1、比較例3と同様に、耐熱試験前後での鉛筆硬度変化が大きく、耐熱性が不良となった（比較例2参照）。

[0105] 以上の結果から、上記実施の形態によれば、エチレンアクリレートゴムをアミン系架橋剤で架橋することにより、十分な発泡倍率が得られるだけでなく、腐食性及び粘り付き性が良好となると共に優れた耐熱性が得られるゴム金属積層体を得られるゴム組成物、ゴム組成物を用いたゴム金属積層体及びゴム金属積層体を備えたガスケットを実現できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0106] 以上説明したように、上記実施の形態によれば、硫黄成分に基づく金属腐食を防ぐことができ、しかも、耐熱性に優れたガスケットが得られるゴム組成物、ゴム金属積層体、ガスケット及びゴム金属積層体の製造方法を実現できるという効果を有し、特に、電気自動車（EV：Electric Vehicle）及びハイブリッド自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）用インバータケースなどのガスケット及び耐熱用ガスケットなどのガスケット全般に用いることができる。

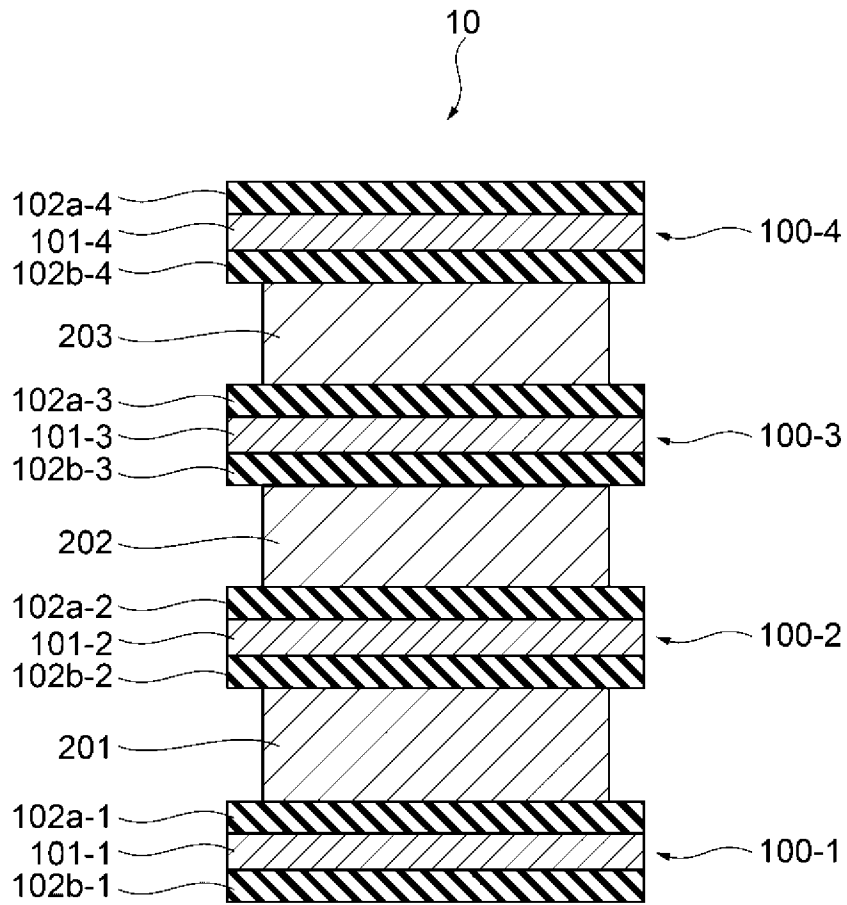
[0107] 以上、本発明の一実施の形態について説明したが、本実施の形態の内容により本発明の実施の形態が限定されるものではない。また、上述した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、前述した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。さらに、前述した実施の形態の要旨を逸脱しない範囲で構成要素の種々の省略、置換又は変更を行うことができる。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンアクリレートゴム100質量部と、
カーボンブラック1質量部以上200質量部以下と、
アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下と、
発泡剤を1質量部以上50質量部以下と、
を含有することを特徴とする、ゴム組成物。
- [請求項2] 前記アミン系架橋剤が、ジアミン類を含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記発泡剤が、熱膨張型発泡剤及び熱分解型発泡剤からなる群から選択された少なくとも1種を含む、請求項1又は請求項2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 金属部材と、
前記金属部材上に設けられ、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のゴム組成物が架橋されてなる発泡ゴム層と、
を備えたことを特徴とする、ゴム金属積層体。
- [請求項5] J I S B 2 4 0 3 9. 2項に準拠した腐食及び粘り付き試験において、黄銅板、鋼板及びステンレス鋼板に腐食が生じない、請求項4に記載のゴム金属積層体。
- [請求項6] 150℃にて24時間の熱老化前後のJ I S K 5 6 0 0 - 5 - 4に準拠した引っかき硬度試験における前記発泡ゴム層の鉛筆硬度の硬度変化が3ポイント以下である、請求項4又は請求項5に記載のゴム金属積層体。
- [請求項7] 請求項4から請求項6のいずれか1項に記載のゴム金属積層体を備えたことを特徴とする、ガスケット。
- [請求項8] エチレンアクリレートゴム100質量部、カーボンブラック1質量部以上200質量部以下、アミン系架橋剤0.1質量部以上20質量部以下及び発泡剤1質量部以上50質量部以下を混連してゴム組成物を得るゴム組成物調製工程と、

前記ゴム組成物を金属部材上に塗布してオープン架橋により架橋してゴム金属積層体を得る架橋工程と、
を含むことを特徴とする、ゴム金属積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 25/04(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08J 9/06(2006.01)i; C08J 9/32(2006.01)i; B32B 15/06(2006.01)i; B32B 15/18(2006.01)i; F16J 15/10(2006.01)i; F16J 15/12(2006.01)i; F16J 15/14(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i

FI: C08L23/08; C08K3/04; C08K5/17; B32B25/04; B32B15/06 Z; B32B15/18; F16J15/12 F; F16J15/10 F; F16J15/14 B; C08J9/06 CES; C08J9/32 GEY

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B25/04; C08K5/17; C08L; C08J9/06; C08J9/32; B32B15/06; B32B15/18; C08K3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-59438 A (ZEPHYROS INC.) 18.03.2010 (2010-03-18) claims, paragraphs [0011], [0012], [0015], [0074], [0088], [0089], [0092]	1-6
X	JP 2009-500473 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 08.01.2009 (2009-01-08) claims, paragraphs [0039], [0040], [0048], [0054]	1-8
X	JP 2004-524407 A (PHAT CUSHION LLC) 12.08.2004 (2004-08-12) claims, paragraphs [0031], [0039], [0048], [0064], [0081]	1-3
X Y	US 2008/0265516 A1 (ZEPHYROS, INC.) 30.10.2008 (2008-10-30) claims, paragraphs [0020], [0033], [0035], table A	1-8 1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August 2020 (21.08.2020)

Date of mailing of the international search report
08 September 2020 (08.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-161869 A (NOK CORPORATION) 28.06.2007 (2007-06-28) claims, paragraphs [0001], [0002], [0006], [0016], example 1	1-8
Y	JP 10-505894 A (RAYCHEM LIMITED) 09.06.1998 (1998-06-09) claims	1-8
Y	JP 2018-172670 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) claims	1-8
Y	JP 2006-206644 A (JSR CORPORATION) 10.08.2006 (2006-08-10) claims, paragraphs [0026], [0091]	1-8
A	WO 2017/065218 A1 (ZEON CORP.) 20.04.2017 (2017-04-20) entire text	1-8
A	JP 2010-270172 A (NAKANISHI METAL WORKS CO., LTD.) 02.12.2010 (2010-12-02) entire text	1-8
A	JP 7-188445 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 25.07.1995 (1995-07-25) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/022670

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-59438 A	08 Mar. 2010	EP 1790554 A1 claims, paragraphs [0010], [0011], [0012], [0015], [0073]-[0075], [0089], [0090], [0093]	
JP 2009-500473 A	08 Jan. 2009	KR 10-2006-0108205 A CN 1812909 A US 2004/0266898 A1 US 2007/0004854 A1 WO 2007/005458 A2 claims, paragraphs [0038], [0039], [0047], [0054]	
JP 2004-524407 A	12 Aug. 2004	EP 1896514 A1 KR 10-2008-0037004 A CN 101253204 A US 2003/0078309 A1 claims, paragraphs [0036], [0046], [0057], [0075], [0093]	
US 2008/0265516 A1	30 Oct. 2008	WO 2002/068515 A1 EP 1379578 A1 CN 1511172 A KR 10-0848355 B1	
JP 2007-161869 A	28 Jun. 2007	EP 1921121 A1 (Family: none)	
JP 10-505894 A	09 Jun. 1998	GB 9419035 A claims WO 1996/009483 A1 EP 782676 A1 KR 10-1997-0706461 A TR 960237 A	
JP 2018-172670 A	08 Nov. 2018	(Family: none)	
JP 2006-206644 A	10 Aug. 2006	(Family: none)	
WO 2017/065218 A11	20 Apr. 2017	US 2018/0282492 A1 whole document EP 3363850 A1 KR 10-2018-0068976 A CN 108350186 A	
JP 2010-270172 A	02 Dec. 2010	(Family: none)	
JP 7-188445 A	25 Jul. 1995	US 5462975 A whole document EP 653457 A2	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 25/04(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08L 23/08(2006.01)i; C08J 9/06(2006.01)i; C08J 9/32(2006.01)i; B32B 15/06(2006.01)i; B32B 15/18(2006.01)i; F16J 15/10(2006.01)i; F16J 15/12(2006.01)i; F16J 15/14(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i</p> <p>FI: C08L23/08; C08K3/04; C08K5/17; B32B25/04; B32B15/06 Z; B32B15/18; F16J15/12 F; F16J15/10 F; F16J15/14 B; C08J9/06 CES; C08J9/32 CEY</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B25/04; C08K5/17; C08L; C08J9/06; C08J9/32; B32B15/06; B32B15/18; C08K3/04</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-59438 A (ゼファロス インコーポレイテッド) 18.03.2010 (2010-03-18) 特許請求の範囲、[0011][0012][0015][0074][0088][0089][0092]</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-500473 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲、[0039][0040][0048][0054]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-524407 A (ファット クッション リミテッド ライアビリティ カンパニー) 12.08.2004 (2004-08-12) 特許請求の範囲、[0031][0039][0048][0064][0081]</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2008/0265516 A1 (ZEPHYROS, INC.) 30.10.2008 (2008-10-30) Claims, [0020][0033][0035], Table A</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-161869 A (NOK株式会社) 28.06.2007 (2007-06-28) 特許請求の範囲、[0001][0002][0006][0016]、実施例 1</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2010-59438 A (ゼファロス インコーポレイテッド) 18.03.2010 (2010-03-18) 特許請求の範囲、[0011][0012][0015][0074][0088][0089][0092]	1-6	X	JP 2009-500473 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲、[0039][0040][0048][0054]	1-8	X	JP 2004-524407 A (ファット クッション リミテッド ライアビリティ カンパニー) 12.08.2004 (2004-08-12) 特許請求の範囲、[0031][0039][0048][0064][0081]	1-3	X	US 2008/0265516 A1 (ZEPHYROS, INC.) 30.10.2008 (2008-10-30) Claims, [0020][0033][0035], Table A	1-8	Y		1-8	Y	JP 2007-161869 A (NOK株式会社) 28.06.2007 (2007-06-28) 特許請求の範囲、[0001][0002][0006][0016]、実施例 1	1-8	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																	
X	JP 2010-59438 A (ゼファロス インコーポレイテッド) 18.03.2010 (2010-03-18) 特許請求の範囲、[0011][0012][0015][0074][0088][0089][0092]	1-6																																	
X	JP 2009-500473 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 08.01.2009 (2009-01-08) 特許請求の範囲、[0039][0040][0048][0054]	1-8																																	
X	JP 2004-524407 A (ファット クッション リミテッド ライアビリティ カンパニー) 12.08.2004 (2004-08-12) 特許請求の範囲、[0031][0039][0048][0064][0081]	1-3																																	
X	US 2008/0265516 A1 (ZEPHYROS, INC.) 30.10.2008 (2008-10-30) Claims, [0020][0033][0035], Table A	1-8																																	
Y		1-8																																	
Y	JP 2007-161869 A (NOK株式会社) 28.06.2007 (2007-06-28) 特許請求の範囲、[0001][0002][0006][0016]、実施例 1	1-8																																	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																			
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.08.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.09.2020</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>渡辺 陽子 4J 9279</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																		

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-505894 A (レイケム・リミテッド) 09.06.1998 (1998 - 06 - 09) 特許請求の範囲	1-8
Y	JP 2018-172670 A (積水化学工業株式会社) 08.11.2018 (2018 - 11 - 08) 特許請求の範囲	1-8
Y	JP 2006-206644 A (J S R株式会社) 10.08.2006 (2006 - 08 - 10) 特許請求の範囲、[0026][0091]	1-8
A	WO 2017/065218 A1 (日本ゼオン株式会社) 20.04.2017 (2017 - 04 - 20) 全文	1-8
A	JP 2010-270172 A (中西金属工業株式会社) 02.12.2010 (2010 - 12 - 02) 全文	1-8
A	JP 7-188445 A (住友化学工業株式会社) 25.07.1995 (1995 - 07 - 25) 全文	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022670

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-59438 A	18.03.2010	EP 1790554 A1 Claims, [0010][0011][0012] [0015][0073]-[0075][0089] [0090][0093] KR 10-2006-0108205 A CN 1812909 A US 2004/0266898 A1	
JP 2009-500473 A	08.01.2009	US 2007/0004854 A1 WO 2007/005458 A2 Claims, [0038][0039][0047] [0054] EP 1896514 A1 KR 10-2008-0037004 A CN 101253204 A	
JP 2004-524407 A	12.08.2004	US 2003/0078309 A1 Claims, [0036][0046][0057] [0075][0093] WO 2002/068515 A1 EP 1379578 A1 CN 1511172 A KR 10-0848355 B1	
US 2008/0265516 A1	30.10.2008	EP 1921121 A1	
JP 2007-161869 A	28.06.2007	(ファミリーなし)	
JP 10-505894 A	09.06.1998	GB 9419035 A Claims WO 1996/009483 A1 EP 782676 A1 KR 10-1997-0706461 A TR 960237 A	
JP 2018-172670 A	08.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2006-206644 A	10.08.2006	(ファミリーなし)	
WO 2017/065218 A1	20.04.2017	US 2018/0282492 A1 whole document EP 3363850 A1 KR 10-2018-0068976 A CN 108350186 A	
JP 2010-270172 A	02.12.2010	(ファミリーなし)	
JP 7-188445 A	25.07.1995	US 5462975 A whole document EP 653457 A2	