

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成20年6月19日(2008.6.19)

【公開番号】特開2008-18707(P2008-18707A)

【公開日】平成20年1月31日(2008.1.31)

【年通号数】公開・登録公報2008-004

【出願番号】特願2006-329057(P2006-329057)

【国際特許分類】

B 3 2 B	15/06	(2006.01)
C 0 8 L	9/02	(2006.01)
C 0 8 K	3/06	(2006.01)
C 0 8 K	5/39	(2006.01)
C 0 8 K	3/36	(2006.01)
C 0 8 K	3/22	(2006.01)

【F I】

B 3 2 B	15/06	Z
C 0 8 L	9/02	
C 0 8 K	3/06	
C 0 8 K	5/39	
C 0 8 K	3/36	
C 0 8 K	3/22	

【手続補正書】

【提出日】平成20年4月24日(2008.4.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

(A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1～5重量部および(C)テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化合物0.5～10重量部を含有せしめてなるNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ゴム金属積層体

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム金属積層体に関する。更に詳しくは、シール材などとして有効に用いられるニトリルゴム金属積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

ニトリルゴム金属積層体としては、例えば特許文献1に示されるような金属板上に接着

剤を介してニトリルゴムの加硫物層を積層したものなどが用いられている。

【特許文献1】特開2000-6308号公報

【0003】

かかるニトリルゴム層を形成するNBR組成物中には、加硫促進剤としてテトラメチルチウラムジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラ-TT)が用いられているが、これを用いた場合に発生するN-ニトロソジメチルアミンをはじめ、N-ニトロソジエチルアミン、N-ニトロソジブチルアミン、N-ニトロソピペリジン、N-ニトロソモルフォリン、N-ニトロソメチルフェニルアミン、N-ニトロソエチルフェニルアミンは、危険物質に対して技術的な規則を定めたドイツの法律、Technische Regeln fur Gefahrstoffeの条項番号552(TRGS552)で規制対象となっているN-ニトロソアミンであり、また化学物質排出移動量届出制度(Pollutant Release and Transfer Register: PRTR)の対象物質とされており、現在は自主削減されている。

【0004】

従って、TRGS552、PRTRなどの対象物質を発生させる2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、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、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、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、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、トリメチルチオ尿素などを加硫促進剤として用いることなく、しかも所望の物性を有するゴムを提供可能なNBR組成物が望まれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、物性や加硫速度を低下させることなくTRGS552、PRTRなどの対象物質となっているニトロソアミンを発生させず、シール材として有効に使用し得るニトリルゴム金属積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる本発明の目的は、(A)ニトリルゴム100重量部に対して、(B)イオウ0.1~5重量部および(C)テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種からなるイオウ供与性化合物0.5~10重量部を含有せしめてなるNBR組成物、好ましくはさらに(D)シリカ3~100重量部および(E)平均粒径0.1~10μmの酸化アルミニウム60~200重量部が添加されたNBR組成物をゴム層形成成分として用いて、金属板にゴム層を形成させたゴム金属積層体によって達成される。

【発明の効果】

【0007】

本発明のゴム金属積層体は、TRGS552、PRTRなどの対象物質となっている各種ニトロソアミンを発生させないといった効果が奏せられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

(A)成分のニトリルゴム(NBR)としては、結合アクリロニトリル含量が18~48%、好ましくは31~42%で、ムーニー粘度ML<sub>1+4</sub>(100)が30~85、好ましくは40~70のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムが用いられ、実際には市販品をそのまま用いることができる。結合アクリロニトリル量がこれより少ないと、ゴム金属積層体などに適用された場合に接着剤との接着性が乏しくなり、一方結合アクリロニトリル量がこれより多い場合には、

耐寒性が損なわれるようになる。また、ムーニー粘度がこれより小さいと、耐摩擦・摩耗特性が乏しくなり、他方ムーニー粘度がこれより大きいと、混練加工性が損なわれるようになる。

#### 【0009】

このNBRに対しては、加硫剤としての(B)成分および加硫促進剤としての(C)成分が必須成分として添加されるが、この他シリカ、酸化アルミニウム、活性炭酸カルシウム等の補強剤、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム等の充填剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト等の受酸剤、老化防止剤、ジオクチルセバケート等の可塑剤など、ゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。この内、耐摩耗性、接着剤層との接着性などの向上を目的として、好ましくはシリカおよび酸化アルミニウムが添加される。

#### 【0010】

ここで耐摩耗性のニトリルゴム(NBR)組成物としては、例えば特許文献2に、アクリロニトリル含量が20~35重量%のNBR 100重量部に対して、カーボンブラック30~100重量部およびこのカーボンブラックに対して5~150重量%の酸化クロムを含有させた往復動シール用の耐摩耗性NBR組成物が記載されている。

#### 【特許文献2】特公平6-74352号公報

#### 【0011】

しかるに、金属板上にニトリルゴムを積層したニトリルゴム金属積層体では、高温、高面圧下で使用する場合、ゴムに流れや剥離が発生するとシール性が低下する場合がある。例えば、エンジンガスケット部のように温度変化が大きくなる部分においては、その温度変化に起因してエンジンとガスケットとの接合面間のフレッティングを生じ、このフレッティングによって、ガスケットには大きな剪断応力が生じ、ゴムと金属との摩擦によってゴムに剥離や摩耗が発生し、その結果として金属からゴム層が剥がれてしまうといった問題がある。上記特許文献2で提案されているNBR組成物から得られる成形品についても、かかる摩擦が大きいことで、シール摺動部位ゴム部分の摩耗が大きいといった問題がみられる。

#### 【0012】

このように、ゴムの耐摩擦・摩耗性の向上を目的として、一般的にはカーボンブラックが添加されるが、上記用途においては、ゴムの摩耗や剥がれを防止することは困難である。

#### 【0013】

また、ゴム表面にポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン樹脂などの樹脂コーティング剤を塗布して、摩擦係数を低下させ、ゴムの摩耗を低減する方法も行われている。しかるに、コーティング剤の剥離あるいは摩耗によって、ゴムが瞬時に摩耗してしまうといった不具合がみられ、そのためゴムそのものの耐摩擦・摩耗特性を向上させることが望まれている。

#### 【0014】

以上の観点より、TRGS552、PRTRなどの対象物質となっている各種ニトロソアミンを発生させず、さらには耐摩擦・摩耗特性を向上させるゴム金属積層体に用いられるNBR組成物としては、前記必須成分に加えてニトリルゴム100重量部に対して、シリカ3~100重量部および平均粒径0.1~10μmの酸化アルミニウム60~200重量部が添加されたものが用いられる。

#### 【0015】

(D)成分のシリカ(補強性シリカ)としては、ハロゲン化けい素または有機けい素化合物の熱分解法やけい砂を加熱還元し、気化したSiOを空気酸化する方法などで製造される乾式法シリカ、けい酸ナトリウムの熱分解法などで製造される湿式法シリカなどであって、非晶質シリカを用いることができ、市販品、例えば日本シリカ工業製品Nipsil LPなどがそのまま用いられる。また、その比表面積が約20~200m<sup>2</sup>/g、好ましくは約30~100m<sup>2</sup>/g程

度のものが一般に用いられる。シリカは、その価格、取扱い性および耐摩耗性の良さから、一般的に用いられているカーボンブラックと比べて耐摩耗性には劣るもの、ゴム金属積層体に適用された場合に、接着剤との接着性を向上させることを可能とする。

#### 【0016】

これらのシリカは、NBR100重量部当り約3~100重量部、好ましくは約10~80重量部の割合で用いられる。これより少ないと配合割合では、摩擦・摩耗時にゴムの剥離が発生するようになる。一方、これより多い割合で用いられると、ゴム硬度が非常に高くなり、またゴム弾性も失われるようになる。

#### 【0017】

また、(E)成分の酸化アルミニウムとしては、平均粒径(レーザー回折法により測定)が0.1~10μm、好ましくは0.5~5μmのものが用いられる。平均粒径がこれより大きい場合には、酸化アルミニウム粒子によりゴム層部分が摩耗し、耐摩耗性が低下するようになる。ここで、酸化アルミニウムは、NBR100重量部当り約60~200重量部、好ましくは約80~150重量部の割合で用いられる。酸化アルミニウムの使用割合がこれより少ないと、本発明の目的とする耐摩耗性、耐圧縮性の改善効果が得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、混練加工性、常態物性が悪化するようになる。また、酸化アルミニウム量が多いほど、耐摩耗性は改善される。

#### 【0018】

酸化アルミニウムは、ゴムに一般的に用いられる無機物である石英(モース硬度7)、ケイ酸CaまたはAl(モース硬度2)よりもモース硬度が9と高く、ゴムに添加した場合には高面圧下での圧縮(耐圧縮性)に強くなるので、酸化アルミニウムを配合したNBR加硫物は高温、高面圧下で圧縮した際、ゴムの流れや剥離を防止することができる。

#### 【0019】

このようにシリカおよび平均粒径0.1~10μmの酸化アルミニウムを配合することにより、ニトリルゴムにカーボンブラックを配合した場合と同程度の機械的強度(常態物性)などを示し、こうした性質を殆ど損なうことなく、その一方で耐摩耗性を向上させ、カーボンブラックのみを添加した場合にみられる、熱などによる劣化後のゴム割れや接着剤との接着性の低下による剥離を有效地に低減させるといったすぐれた効果を奏する。

#### 【0020】

これは、充填剤として低摩擦化と接着剤との接着性向上を可能とするシリカを選択し、耐摩耗性の点では一般的に用いられているカーボンブラックよりも劣るシリカに酸化アルミニウムを添加することにより、接着性を低下させることなく耐摩耗性を向上させることを可能としている。かかるNBR組成物から得られる加硫物は、金属板の片面または両面に接着剤層およびゴム層を順次積層させたゴム金属積層体のゴム層として用いられた場合に、ゴム層と接着剤層との接着性およびゴム層自身の耐摩耗性の両特性の両立を可能とすることができる。

#### 【0021】

以上の配合成分よりなるNBR組成物の加硫は、イオウ加硫により行われるが、過酸化物加硫等任意の加硫系を組み合わせて用いることができる。(B)成分であるイオウの配合は、NBR 100重量部当り0.1~5重量部、好ましくは1.5~3重量部の割合で用いられる。イオウがこれより少ないと架橋密度が下がり、耐摩耗性が悪化し、圧縮時のゴムのはみ出しが問題となり、一方これより多い割合で用いられると耐摩耗性が低下し、ゴム硬度が上がり、シール性が悪化するようになる。

#### 【0022】

(C)成分の加硫促進剤としてのイオウ供与性化合物としては、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛および1,6-ビス(N,N-ジベンジルチオカルバモジチオ)ヘキサンの少なくとも一種が、NBR 100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部の割合で用いられる。加硫促進剤は、用いられる量が多いほど加硫速度が早くなり、短時間での加硫を可能とするが、生地の保管安定性が悪化するため、ゴム糊のゲル化が早くなる。

## 【0023】

これら4種の加硫促進剤以外に、TRGS552の規制対象となるニトロソアミンを発生しない加硫促進剤として、例えばN-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-第3ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、ヘキサメチレンテトラミン、n-ブチルアルデヒドアニリン、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、1,3-ジ-o-トリルグアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、ジカテコールボレートのジ-o-トリルグアニジン塩、1-o-トリルビゲニアミド、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、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールまたはその亜鉛塩など、好ましくはスルフェンアミド系加硫促進剤が、必須成分として上述した(C)成分加硫促進剤と併用して用いることができる。これらの加硫促進剤を併用することにより、加硫速度および架橋密度の向上を図ることができる。また、スルフェンアミド系の加硫促進剤を併用することにより、加硫速度が早すぎ、ゴム生地のスコーチが発生する場合には、さらにジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドや2-メルカプトベンゾチアゾールを添加することにより、架橋密度を下げることなく加硫速度を遅らせることができ、最適な加硫速度に調整することもできる。ただし、本段落で例示した加硫促進剤のみを用いると、加硫速度が遅く、架橋密度が上がらないため、ゴム加硫物では耐摩耗性に劣り、得られるゴム加硫物をゴム金属積層体とした場合には、加圧時にゴムの破壊、流れが生じてしまうため、これらを単独で用いることは好ましくない。上記(C)成分と併用されるこれらの加硫促進剤は、NBR 100重量部当り10重量部以下、好ましくは1~7重量部の割合で用いられる。

## 【0024】

上記NBR組成物は、混練を行わず、あるいは一部の原料のみをインタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練した後、NBR組成物を沸点250℃以下の溶剤、例えばケトン類、芳香族炭化水素類またはこれらの混合溶剤などに溶解または分散させることにより、ニトリルゴムコーティング剤として調製される。かかるニトリルゴムコーティング剤は、金属板の片面または両面に、接着剤層およびゴム層を順次積層させてなるゴム金属積層体のゴム層形成に用いられる。

## 【0025】

金属板としては、ステンレス鋼板、軟鋼板、亜鉛メッキ鋼板、SPCC鋼板、銅板、マグネシウム板、アルミニウム板、アルミニウムダイキャスト板等が用いられる。これらは、一般に脱脂した状態で用いられ、必要に応じて金属表面をショットblast、スコッチブライド、ヘアーライン、ダル仕上げなどで粗面化することが行われる。また、その板厚は、一般に約0.1~1mm程度のものが用いられる。

## 【0026】

これらの金属板上には、好ましくはプライマー層が形成される。プライマー層は、ゴム金属積層体のゴム接着にかかる耐熱性および耐水性の大幅な向上が望めるものであり、特にゴム金属積層体をシール材として使用する場合にはそれを形成させることが望ましい。

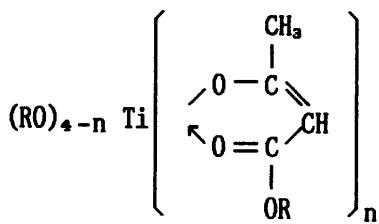
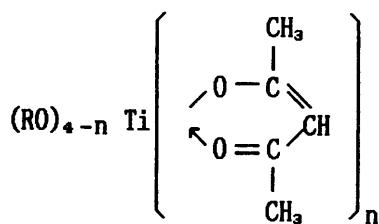
## 【0027】

プライマー層としては、リン酸亜鉛皮膜、リン酸鉄皮膜、塗布型クロメート皮膜、バナジウム、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、亜鉛、セリウム等の金属の化合物、特にこれら金属の酸化物等の無機系被膜、シラン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン等の有機系被膜など、一般に市販されている薬液あるいは公知技術をそのまま用いることができるが、好ましくは少なくとも1個以上のキレート環とアルコキシ基を有する有機金属化合物を含んだプライマー層や、さらにこれに金属酸化物またはシリカを添加したプライマー層、さらに好ましくはこれらのプライマー層形成成分にアミノ基含有アルコキシシランとビニル基含有アルコキシシランとの加水分解縮合生成物を加えたプライマー層が用いられる。この加水分解縮合生成物は、単独でも用いられる。

## 【0028】

有機金属化合物としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、

アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム-モノ-アセチルアセトネート-ビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)等の有機アルミニウム化合物、イソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、1,3-プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラ(アセチルアセトネート)等の有機チタン化合物、ジn-ブトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジn-ブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)等の有機ジルコニウム化合物などが挙げられ、好ましくは一般式



R : CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>などの低級アルキル基

n : 1 ~ 4の整数

で表されるキレート環およびアルコキシ基から構成される有機チタン化合物が用いられる。

#### 【0029】

プライマー層中にシリカと同様に添加される金属酸化物としては、アルミナ、酸化チタン、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等が用いられる。金属酸化物は、上記有機金属化合物に対して、重量比で0.9以下、好ましくは0.45以下の割合で用いられる。金属酸化物量がこれより多く用いられると、プライマー成分中の金属酸化物の混合が難しくなり好ましくない。

#### 【0030】

加水分解縮合生成物を形成させるアミノ基含有アルコキシランとしては、3-アミノプロピルトリエトキシラン、3-アミノプロピルトリメトキシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルトリメトキシランなどが用いられる。ビニル基含有アルコキシランとしては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリス(-メトキエトキシ)シランなどが用いられる。これらのアルコキシランは、アミノ基含有アルコキシランと水とを混合し、酸性側にpHを調製した後、40~60℃に保ち、攪拌しながらビニル基含有アルコキシランを添加することで、加水分解反応を行うと同時に、重縮合反応によって加水分解縮合物を生成する。ここで、ビニル基含有アルコキシランは、アミノ基含有アルコキシラン100重量部に対して、25~400重量部、好ましくは50~150重量部で混合される。得られた加水分解縮合物は、上記有機金属化合物に対して、重量比で3以下、好ましくは1.5以下の割合で用いられる。加水分解縮合物量がこれより多い場合には、接着剤との相性が悪くなり、接着性の低下をもたらすようになる。

#### 【0031】

以上の各成分よりなるプライマーは、その固形分濃度が約0.2~5重量%となるように有

機溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等の溶液として調製される。かかる有機溶剤溶液は、液安定性が保たれる限りにおいて、そこに20重量%以下の水を混合させることができる。

#### 【0032】

得られたプライマー溶液は、金属板上にスプレー、浸せき、刷毛、ロールコーダ等を用いて、約50～200mg/m<sup>2</sup>量の目付量で塗布され、室温または温風にて乾燥させた後、約100～250、約0.5～20分間焼付処理され、プライマー層が形成される。

#### 【0033】

また、接着剤としては、シラン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンなど各種樹脂被膜として一般に市販されている接着剤をそのまま使用することができるが、好ましくはノボラック型フェノール樹脂およ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と未加硫NBRからなる接着剤が使用できる。

#### 【0034】

ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノールなどフェノール水酸基に対してo-位および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、シュウ酸、塩酸、マレイン酸などの酸触媒の存在下において縮合反応させることによって得られる融点80～150の樹脂、好ましくはm-クレゾールとホルムアルデヒドから製造された融点120以上のものが使用される。

#### 【0035】

レゾール型フェノール樹脂としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノールなどフェノール水酸基に対してo-位および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはそれらの混合物とホルムアルデヒドとを、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウムなどのアルカリ触媒の存在下において縮合反応させることによって得られるものが使用される。

#### 【0036】

未加硫のNBRとしては、市販品である極高ニトリル含量(ニトリル含量43%以上)、高ニトリル含量(同36～42%)、中高ニトリル含量(同31～35%)、中ニトリル含量(同25～30%)および低ニトリル含量(同24%以下)の各種NBRをそのまま用いることができるが、好ましくは中高ニトリル含量のものが用いられる。

#### 【0037】

これらの各成分を含有する接着剤は、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の有機溶剤単独またはこれらの混合溶剤に溶解され、液状として使用される。

#### 【0038】

好ましい接着剤を形成する以上の各成分は、ノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して、レゾール型フェノール樹脂10～1000重量部、好ましくは60～400重量部および未加硫NBR30～3000重量部、好ましくは60～900重量部の割合でそれぞれ用いられる。これらの各成分は、成分合計量濃度が約3～10%になるように有機溶剤を加え、混合、攪拌することにより加硫性接着剤として調製される。レゾール型フェノール樹脂がこれより多く用いられると、高ニトリルゴム材料の接着性が低下し、一方これより少ない場合には金属面との接着性低下が起こるようになり好ましくない。また、未加硫NBRがこれより多く用いられると、金属面との接着性が低下するほか、粘度上昇が大きく、塗布作業に支障をきたすようになる。一方、これより少ない場合には、接着対象であるニトリルゴムとの相溶性が低下し、接着不良となる。これらの各成分を用いての接着剤の調製は、各成分の所定量をそれぞれ有機溶剤中に溶解し、混合、攪拌することにより行われる。

#### 【0039】

金属板上への接着剤層の形成は、好ましくはプライマー層を形成させた金属板上に、上記接着剤を塗布し、室温下で風乾させた後、約100～250で約5～30分間程度の乾燥を行

うことにより行われる。

【0040】

接着剤層としては、一層の構成のみならず多層構成とすることもできる。例えば、プライマー層上には有機金属化合物を含むフェノール系の接着剤層を形成し、さらにその上には上記ニトリルゴム組成物を含むフェノール系接着剤層を設けて接着剤を多段塗布した上で、ゴム層を形成させたものが挙げられる。このような構成とすることにより、接着剤層の塗布工程は増加するものの、プライマー層およびゴム層の接着性をより強固なものとすることが可能となる。

【0041】

得られたゴム金属積層体には、ゴムの粘着防止を目的として、樹脂系、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することもできる。

【実施例】

【0042】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0043】

実施例1

NBR(日本ゼオン製品1041；ニトリル含量41%)	100	重量部
酸化亜鉛	15	"
ステアリン酸	2	"
HAFカーボンブラック	45	"
FEFカーボンブラック	20	"
老化防止剤(大内新興化学製品Nocrac 3C)	1	"
イオウ	1.2	"
ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラ-DM)	2	"
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	2	"
(同社製品ノクセラ-CZ)		
テトラベンジルチウラムジスルフィド(同社製品ノクセラ-TBZTD)	1	"

以上の各配合成分をニーダおよびオープンロールで混練し、混練物について加硫速度の測定が行われた。加硫速度は、JIS K6300-2に準拠し、東洋精機製品ロータレスレオメーターを用いて180°の加硫速度を測定し、加硫曲線から最低トルクMLおよび最高トルクMHの差ME(MH-ML)を求め、MEの50%加硫時間tc(50)を指標とした。

【0044】

次いで180°、6分間のプレス加硫を行ない、250×120×2mmおよび10×10×0.5mmのテストピースを作製し、下記方法により硬さおよびN-ニトロソアミン量の測定が行われた。

硬さ：JIS K6253に準拠し、250×120×2mmのテストピースについてタイプA デュロメーターで測定

N-ニトロソアミン量：10×10×0.5mmのテストピースを12日間窒素ガスを充満させた密閉容器に保管し、この間ゴムシートから放出されるTRGS552で規制対象とされているN-ニトロソジメチルアミンガス、N-ニトロソジエチルアミンガス、N-ニトロソジブチルアミンガス、N-ニトロソピペリジンガス、N-ニトロソモルフォリンガス、N-ニトロソチルフェニルアミンガス、N-ニトロソエチルフェニルアミンガスを吸着剤に吸着させ、その量をガスクロマトグラフィーで測定

【0045】

[ゴム金属積層体の作製]

アルカリ脱脂した厚さ0.2mmのステンレス鋼板(日新製鋼製品SUS301)の表面に、チタンテトラ(アセチルアセトネート)1.0重量部、アルコキシシラン加水分解縮合物2.5重量部、水10.0重量部およびメタノール86.5重量部よりなるシラン系プライマーを用いて、プライマー層が形成された。なお、ここで用いられたアルコキシシラン加水分解縮合物は、次のようにして製造された。

**【0046】**

攪拌機、加温ジャケットおよび滴下ロートを備えたフラスコに、 - アミノプロピルトリエトキシシラン40重量部および水20重量部を仕込み、pHが4~5になるように酢酸を加えて調製し、数分間攪拌した。さらに攪拌を続けながら、ビニルトリエトキシシラン40重量部を滴下ロートを使って徐々に滴下した。滴下終了後、約60 の温度で5時間加熱還流を行い、室温迄冷却してアルコキシシラン加水分解縮合物を得た。

**【0047】**

このプライマー層上に、メチルエチルケトン90重量部に未加硫NBR(日本合成ゴム製品N-237；中高ニトリル)2重量部を添加した後、レゾール型フェノール樹脂(ロードファーライースト社製品ケムロックTS1677)5重量部および塩素化ポリエチレン(ダイソーエンジニアリングSE-200Z)3重量部を添加して調製した接着剤組成物を塗布し、厚さ約2 μmで接着剤層を形成させた後、前記NBR組成物を、固体分濃度25重量%となるようにトルエン：メチルエチルケトン=9:1混合溶剤に溶解したものを、20 μmの厚みとなるように塗布した後、230 、3分間の加硫を行い、形成された加硫ゴム層表面には、その粘着防止を目的としてポリブタジエン樹脂バインダーを添加したポリエチレン樹脂のトルエン分散液を塗布し、230 、5分間の空気加熱による加熱処理を行い、厚さ5 μmの粘着防止層を形成させて、ゴム金属積層体を作製した。

**【0048】**

得られたゴム金属積層体について、下記方法により圧縮試験が行われた。

圧縮試験：ゴム金属積層体のゴム面に、ステンレス製凸部を120 、1トン / cm<sup>2</sup>、5分間の条件で圧縮した際のゴムの状態を、目視により次の5段階で評価

- 5：金属の露出がなく、ゴム流れも殆どみられない
- 4：金属の露出がなく、ゴム流れ小
- 3：ゴム流れが少なからず生じているが、金属露出には至っていない状態
- 2：ゴム流れは大きいが、金属の露出は小
- 1：ゴム流れ、金属の露出とともに大

**【0049】****実施例2**

実施例1において、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドが用いられなかった。

**【0050】****実施例3**

実施例1において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドが用いられなかった。

**【0051】****実施例4**

実施例1において、さらにテトラベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(大内新興化学製品ノクセラ-ZTC)3重量部が用いられた。

**【0052】****比較例1**

実施例1において、加硫促進剤としてジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(ノクセラ-DM)0.5重量部およびテトラメチルチウラムモノスルフィド(大内新興化学製品ノクセラ-TS)2.2重量部が用いられた。

**【0053】****比較例2**

実施例1において、加硫促進剤としてN-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(ノクセラ-CZ)2.5重量部およびテトラメチルチウラムジスルフィド(大内新興化学製品ノクセラ-TT)2重量部が用いられた。

**【0054】****比較例3**

実施例1において、加硫促進剤としてジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(ノクセラ-

DM)0.5重量部およびテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラ-TT)2重量部が用いられた。

**【0055】**

比較例4

実施例1において、テトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

**【0056】**

比較例5

実施例1において、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およびテトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

**【0057】**

以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表1に示される。

表1

	tc(50) (秒)	硬さ	N-ニトロソアミン量 ( $\mu\text{g}/1\text{kg}$ 加硫ゴム)	圧縮試験
実施例1	55	85	検出されず	5
" 2	60	85	検出されず	5
" 3	40	83	検出されず	5
" 4	52	87	検出されず	5
比較例1	25	87	2.1	5
" 2	35	84	1.8	5
" 3	40	87	1.5	5
" 4	60	80	検出されず	3
" 5	90	82	検出されず	3

**【0058】**

実施例5

NBR(JSR製品N235S；ニトリル含量36%)	100重量部
シリカ(日本シリカ製品ニップル LP)	20 "
酸化アルミニウム(日本軽金属製品A32：平均粒径1 $\mu\text{m}$ )	80 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1.5 "
FEFカーボンブラック	70 "
老化防止剤(大内新興化学製品Nocrac 224)	2 "
イオウ	2 "
ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(ノクセラ-DM)	2 "
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 (ノクセラ-CZ)	2 "
テトラベンジルチウラムジスルフィド(ノクセラ-TBZTD)	1 "

以上の各配合成分をニーダおよびオープンロールで混練し、実施例1と同様に加硫速度の測定が行われた。

**【0059】**

次いで170、20分間のプレス加硫を行ない、実施例1と同様に硬さおよびN-ニトロソアミン量の測定が行われ、さらに直径120mm、厚さ2mmの円盤状シートの中心に直径6.5mmの孔を設けたテストピースを作製し、下記方法によりテーパー摩耗の測定が行われた。

テーパー摩耗：JIS K6264に準拠し、摩耗容積を測定

摩耗容積0.2ml未満を×、0.2~0.5mlを△、0.5~0.7mlを○として評価

**【0060】**

さらに実施例1と同様にゴム金属積層体を作成し、これについて下記方法により摩擦・摩耗試験および圧縮試験が行われた。

摩擦・摩耗試験：JIS K7125、P8147に準じ、新東科学製品表面性試験機を用いて、相手材として直径10mmの硬質クロムめっき製鋼球摩擦子を行い、移動速度

400mm/分、往復動移動幅30mm、室温、荷重2kgの条件下における往復動試験により評価を行い、ゴムが摩耗して接着層が露出するまでの回数を測定

圧縮試験：ゴム金属積層体のゴム面に、ステンレス製凸部を150°、3トン/cm<sup>2</sup>、5分間の条件で圧縮した際のゴムの状態を、実施例1と同様に5段階で評価

【0061】

実施例6

実施例5において、酸化アルミニウム量が120重量部に、またFEFカーボンブラック量が40重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

【0062】

実施例7

実施例5において、酸化アルミニウム量が120重量部に、シリカ量が60重量部に、またFEFカーボンブラック量が5重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

【0063】

実施例8

実施例5において、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が用いられなかった。

【0064】

実施例9

実施例5において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドが用いられなかった。

【0065】

実施例10

実施例5において、さらにテトラベンジルチオカルバミン酸亜鉛(ノクセラ-ZTC)3重量部が用いられた。

【0066】

比較例6

実施例5において、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドおよびテトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラ-TT)2重量部が用いられた。

【0067】

比較例7

実施例5において、シリカおよび酸化アルミニウムが用いられず、またFEFカーボンブラック量が120重量部に変更され、さらにジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドおよびテトラベンジルチウラムジスルフィドの代わりにテトラメチルチウラムジスルフィド(ノクセラ-TT)2重量部が用いられた。

【0068】

比較例8

実施例5において、テトラベンジルチウラムジスルフィドが用いられなかった。

【0069】

参考例1

実施例5において、酸化アルミニウム量が50重量部に変更されて用いられた。

【0070】

参考例2

実施例6において、酸化アルミニウムの代わりに炭酸カルシウムが同量用いられた。

【0071】

以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

表2

tc(50) (秒)	硬さ _____	テーパー摩耗 _____	N-ニトロソアミン量 ( $\mu\text{g}/1\text{kg}$ 加硫ゴム)	摩擦摩耗試験 _____	圧縮試験 _____
---------------	-------------	-----------------	--	-----------------	---------------

実施例 5	55	85	検出されず	1500	5
" 6	50	85	検出されず	2200	5
" 7	48	90	検出されず	2100	5
" 8	60	87	検出されず	1700	5
" 9	40	84	検出されず	1300	4
" 10	45	89	検出されず	2000	5
比較例 6	53	85	1.8	1500	5
" 7	60	90	2.1	900	4
" 8	70	82	×	800	3
参考例 1	57	83	検出されず	400	3
" 2	65	90	×	700	2

## 【産業上の利用可能性】

## 【0072】

本発明に係るゴム金属積層体は、エンジンヘッドガスケットなどとして好適に用いられる。さらに、ゴム層の形成材料としてシリカおよび平均粒径0.1~10μmの酸化アルミニウムを配合したNBR組成物を用いた場合には、例えはショックアブソーバ用などの往復動摺動シール材料として好適に用いられる。