

(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
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044592 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/08 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *F16D 25/12* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *F16J 15/32* (2016.01)

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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030827

(22) 国際出願日: 2018年8月21日(21.08.2018)

(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 2017-166912 2017年8月31日(31.08.2017) JP

(71) 出願人: N O K株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁
目12-15 Tokyo (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).

(72) 発明者: 井上 航太郎(INOUE Kotaro); 〒2510042
神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 N
O K株式会社内 Kanagawa (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.);
〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目1
-4 エスティメゾン白金台401 吉
田特許事務所 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: ACRYLIC RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: アクリルゴム組成物

(57) Abstract: This acrylic rubber composition is obtained by adding, with respect to 100 parts by weight of an ultra-cold-resistant acrylic rubber having a glass transition point Tg of -42°C or less, 5-12.5 parts by weight of silica and 5-15 parts by weight of graphite as fillers. By the use of an ultracold-resistant acrylic rubber, the acrylic rubber composition can be used in an environment having a temperature of -30 to +150 °C, and in addition, by the addition of the specific amounts of silica and graphite as fillers, a bonded piston seal having roll processability and adhesiveness similar to or greater than those of existing seals, and having satisfactory compression set properties, can be formed.

(57) 要約: ガラス転移点Tgが-42℃以下の超耐寒グレードのアクリルゴム100重量部に対し、充填剤としてシリカ5~12.5重量部およびグラファイト5~15重量部が添加されたアクリルゴム組成物。アクリルゴムとして超耐寒グレードのものをを用いることにより、-30~+150℃という使用環境温度を満足させるばかりではなく、充填剤としてそれぞれ特定量のシリカおよびグラファイトを添加して用いることにより、現行シールと同等またはそれ以上のロール加工性、接着性を有し、また圧縮永久歪特性を満足させるボンデッドピストンシールを形成させることができる。



WO 2019/044592 A1

明 細 書

発明の名称：アクリルゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルゴム組成物に関する。さらに詳しくは、ボンデットピストンシールの加硫成形などに有効に用いられるアクリルゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、トランスミッションに用いられるボンデットピストンシールとしては、約-30～+150℃という使用環境温度からアクリルゴム製のシール材が用いられている。

[0003] しかしながら、近年寒冷地での拡販に向け、-40℃でも破壊しないシール材の開発が求められているが、単にガラス転移点 T_g の低いアクリルゴムを用いた場合には、ロール加工性、接着性などに問題がみられた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3382676号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、ボンデットピストンシールの製品機能を満足させ、しかも低温環境下でも十分使用に耐え得るアクリルゴム組成物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、ガラス転移点 T_g が-42℃以下の超耐寒グレードのアクリルゴム100重量部に対し、充填剤としてシリカ5～12.5重量部およびグラファイト5～15重量部が添加されたアクリルゴム組成物によって達成される。

発明の効果

- [0007] アクリルゴムとして超耐寒グレードのものをを用いることにより、 $-30\sim+150^{\circ}\text{C}$ という使用環境温度を満足させるばかりではなく、充填剤としてそれぞれ特定量のシリカおよびグラファイトを添加して用いることにより、現行シールと同等またはそれ以上のロール加工性、接着性を有し、また耐圧縮永久歪特性を満足させるボンデッドピストンシールを形成させることができる。
- [0008] さらに、高いロール加工性を有するため、従来に比べ生産が容易であるという特徴を有する。

発明を実施するための形態

- [0009] アクリルゴムとしては、ガラス転移点 T_g が -42°C 以下の超耐寒グレードのもの、好ましくはこのグレードを満たすハロゲン含有アクリルゴムが用いられる。実際には、市販品、例えばユニマテック製品ノックタイトPA-404N等をそのまま用いることができる。
- [0010] ノックタイトPA-404Nは、特許文献1に記載されており、アルキルアクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、アルキルチオアルキルアクリレート、シアノアルキルアクリレートなどの少くとも一種類を主成分(約60~99.8重量%)としており、これにビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテートあるいはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエステルなどのグリシジル化合物とモノクロロ酢酸との付加反応生成物などを約0.1~10重量%、好ましくは約1~5重量%共重合させた共重合体が用いられる。この共重合体中には、他のビニル化合物を30重量%以下の範囲内で共重合させることもできる。
- [0011] また、ハロゲン含有アクリルゴムとしては、ハロゲンおよびカルボキシル基含有アクリルゴム、例えば上記ハロゲン含有アクリルゴム中に、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸またはマレイン酸またはフマル酸のモノ低級アルキル等の不飽和ジカルボン酸モノエステルを約0.1~10重量%、好ましくは約1~5重量%共重合させたものなども用いられる。
- [0012] シリカとしては、一般的なグレード、すなわちハロゲン化けい酸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や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が用いられ、その比表面積は約30～300m²/g程度であり、実際にはゴム工業用として上市されている市販品、例えば日本アエロジル製品アエロジル200、東ソー・シリカ製品ニップシールER#100、E74P、エポニックデグサ社製品Ultrasil 360等をそのまま用いることができる。

[0013] グラファイトについても、一般的なグレード、すなわち天然黒鉛または人造黒鉛、好ましくは天然黒鉛であって、粒径が約0.5～250 μ m、好ましくは約1.5～30 μ mのものが用いられる。

[0014] アクリルゴム100重量部に対して、シリカは5～12.5重量部、グラファイトは5～15重量部の割合で用いられる。シリカの使用割合がこれよりも少ないと接着性に劣るようになり、これよりも多く用いられると圧縮永久歪が悪化するようになる。また、グラファイトの使用割合がこれよりも少ないとロール加工性、接着性に劣り、これよりも多く用いられると圧縮永久歪が悪化するようになる。

[0015] 組成物の調製は、シリカ、グラファイト、カーボンブラック等の充填剤、硫黄または含硫黄化合物加硫剤または加硫助剤、その他の加硫上および物性上要求される各種配合剤を加え、オープンロール、ニーダ等を用いる任意の混練手段によって行われる。ここで、硫黄系加硫剤は、一般的にはアクリルゴム100重量部に対して0.1～2.0重量部の割合で用いられる。含硫黄化合物(硫黄供与性化合物)としては、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、4,4'-ジチオジモルホリン、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、2-メルカプトイミダゾリン、高分子多硫化物等が用いられる。

[0016] 調製された組成物は、約150～200℃、約2～30分間の条件下でヒートプレスにより加硫成形され、その後必要に応じて約170～230℃、約9～22時間の条件下でオープン加硫(二次加硫)される。

実施例

[0017] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0018] 実施例 1

アクリルゴム(ユニマテック製品ノックスタイト PA-404N、T _g : -42℃)	100重量部	
カーボンブラック(旭カーボン製品#35G)	80	//
シリカ(日本アエロジル製品アエロジル200)	5	//
グラファイト(日電カーボン製品グラファイトA-0)	5	//
金属セッケン(花王製品NS-SOAP)	3	//
金属セッケン(日油製品SK-1)	0.25	//
硫黄(鶴見化学工業製品)	0.3	//

以上の各成分を加圧型ニーダーで混練した後、混練物(組成物)について、175℃で15分間の加硫を行った。

[0019] 組成物および加硫物について、次の各項目の測定および評価を行った。

ロール加工性：ロール径10インチ、表面粗さRa 0.04~0.13のロールで加工したとき、作業上問題のないものを○、問題のあるものを×と評価

圧縮永久歪：ASTM D575-91に対応するJIS K-6262準拠(150℃、70時間)

80%以下であることが望ましい

耐寒性(TR-10値)：ASTM D1329-16に対応するJIS K-6261準拠

-35℃以下であることが望ましい

接着性：アクリルゴム組成物を金属環上に載せ、加硫成形した後加硫ゴム層を剥離し、製品表面のゴム残り率を算出した
ゴム残り率90%以上が望ましい

[0020] 実施例 2

実施例 1 において、グラファイトとして中越黒鉛製品グラファイトG-6Sが同量(5重量部)用いられた。

[0021] 実施例 3

実施例 1 において、グラファイトとして日電カーボン製品グラファイトC-1

が同量(5重量部)用いられた。

[0022] 実施例 4

実施例 1 において、グラファイト量が10重量部に変更された。

[0023] 実施例 5

実施例 1 において、グラファイト量が15重量部に変更された。

[0024] 実施例 6

実施例 4 において、シリカ量が7.5重量部に変更された。

[0025] 実施例 7

実施例 1 において、シリカ量が10重量部に変更された。

[0026] 実施例 8

実施例 5 において、シリカ量が10重量部に変更された。

[0027] 実施例 9

実施例 1 において、シリカ量が12.5重量部に変更された。

[0028] 比較例 1

実施例 1 において、アクリルゴムとしてユニマテック製品ノックタイト402K(Tg : -31℃)が同量(100重量部)用いられた。

[0029] 比較例 2

実施例 1 において、グラファイトが用いられなかった。

[0030] 比較例 3

実施例 1 において、グラファイト量が20重量部に変更された。

[0031] 比較例 4

実施例 1 において、シリカが用いられなかった。

[0032] 比較例 5

実施例 5 において、シリカが用いられなかった。

[0033] 比較例 6

実施例 7 において、グラファイトが用いられなかった。

[0034] 比較例 7

実施例 1 において、シリカ量が15重量部に変更され、グラファイトが用い

られなかった。

[0035] 比較例 8

実施例 1 において、グラファイト量が2.5重量部に変更された。

[0036] 比較例 9

実施例 9 において、グラファイト量が17.5重量部に変更された。

[0037] 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

<u>例</u>	<u>ロール加工性</u>	<u>圧縮永久歪(%)</u>	<u>TR-10値(℃)</u>	<u>ゴム残り率(%)</u>
実施例 1	○	62	-37	90
〃 2	○	62	-37	90
〃 3	○	62	-36	90
〃 4	○	70	-37	90
〃 5	○	71	-36	90
〃 6	○	75	-36	90
〃 7	○	79	-37	90
〃 8	○	80	-37	90
〃 9	○	80	-37	90
比較例 1	×	70	-25	90
〃 2	×	67	-37	70
〃 3	○	81	-37	90
〃 4	○	70	-37	70
〃 5	○	71	-36	70
〃 6	×	79	-36	90
〃 7	×	87	-37	90
〃 8	×	66	-38	70
〃 9	○	81	-37	90

請求の範囲

- [請求項1] ガラス転移点 T_g が -42°C 以下の超耐寒グレードのアクリルゴム100重量部に対し、充填剤としてシリカ5～12.5重量部およびグラファイト5～15重量部が添加されたアクリルゴム組成物。
- [請求項2] 超耐寒グレードのアクリルゴムがハロゲン含有アクリルゴムである請求項1記載のアクリルゴム組成物。
- [請求項3] さらに硫黄系加硫剤0.1～2.0重量部が添加された請求項1または2記載のアクリルゴム組成物。
- [請求項4] ボンデットピストンシール加硫成形用として用いられる請求項3記載のアクリルゴム組成物。
- [請求項5] 請求項4記載のアクリルゴム組成物から加硫成形されたボンデットピストンシール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L33/08 (2006.01) i, C08K3/04 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i,
C09K3/10 (2006.01) i, F16D25/12 (2006.01) i, F16J15/32 (2016.01) i

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)

Int.Cl. C08L33/00-33/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, F16D25/12, F16J15/32

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-039822 A (JTEKT CORP., KOYO SEALING TECHNO CO., LTD.) 23 February 2017, claims 1-5, table 1 & US 2017/0051123 A1, claims 1-5, table 1	1-5
A	JP 09-194670 A (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD., KOKKA KOGYO KK) 29 July 1997, claims 1-3, paragraphs [0029], [0038], examples (Family: none)	1-5



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

"I" 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

18 October 2018 (18.10.2018)

Date of mailing of the international search report

30 October 2018 (30.10.2018)

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/JP2018/030827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/010615 A1 (NOK CORP.) 27 January 2011, claim 1, paragraph [0045], examples & CN 102471555 A	1-5
A	JP 2015-030819 A (JTEKT CORP.) 16 February 2015, claims 1-4, paragraph [0039], tables 3, 5, paragraph [0074], table 6 & US 2015/0035235 A1, claims 1-6, paragraph [0037], tables 3, 5, 6, paragraph [0072] & EP 2840099 A1 & CN 104341702 A	1-5
A	JP 2010-013532 A (NOK CORP.) 21 January 2010, claims 1-3, examples & US 2011/0098403 A1, claims 1-4, examples & US 2012/0091624 A1 & WO 2010/001952 A1 & EP 2295494 A1 & CN 102083906 A	1-5
A	JP 2008-051125 A (NOK CORP.) 06 March 2008, claims 1-3, paragraphs [0028]-[0029] & US 2009/0283972 A1, claims 1-10, paragraphs [0043]-[0044] & WO 2008/023568 A1 & EP 2103850 A1 & KR 10-2009-0042919 A & CN 101512199 A	1-5
P, A	JP 2018-016766 A (KITAGAWA INDUSTRIES CO., LTD.) 01 February 2018, claims 1-6, paragraph [0044], tables 1-3 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/08(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i,
F16D25/12(2006.01)i, F16J15/32(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/00-33/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, F16D25/12, F16J15/32

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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)

JSTPlus /JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

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
A	JP 2017-039822 A (株式会社ジェイテクト、光洋シーリングテクノ 株式会社) 2017.02.23, 請求項 1-5, [表 1] & US 2017/0051123 A1, Claims 1-5, Table 1	1-5
A	JP 09-194670 A (日本バルカー工業株式会社、國華工業株式会社) 1997.07.29, 請求項 1-3, [0029], [0038], 実施例 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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)
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武貞 亜弓

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
A	WO 2011/010615 A1 (NOK株式会社) 2011.01.27, 請求項 1, [0045], 実施例 & CN 102471555 A	1-5
A	JP 2015-030819 A (株式会社ジェイテクト) 2015.02.16, 請求項 1-4, [0039], [表 3], [表 5], [0074], [表 6] & US 2015/0035235 A1, Claims 1-6, [0037], Table 3, 5, 6, [0072] & EP 2840099 A1 & CN 104341702 A	1-5
A	JP 2010-013532 A (NOK株式会社) 2010.01.21, 請求項 1-3, 実施例 & US 2011/0098403 A1, Claims 1-4, Examples & US 2012/0091624 A1 & WO 2010/001952 A1 & EP 2295494 A1 & CN 102083906 A	1-5
A	JP 2008-051125 A (NOK株式会社) 2008.03.06, 請求項 1-3, [0028]-[0029] & US 2009/0283972 A1, Claims 1-10, [0043]-[0044] & WO 2008/023568 A1 & EP 2103850 A1 & KR 10-2009-0042919 A & CN 101512199 A	1-5
P, A	JP 2018-016766 A (北川工業株式会社) 2018.02.01, 請求項 1-6, [0044], [表 1]-[表 3] (ファミリーなし)	1-5