

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/208113 A1

- (51) 国際特許分類:
F16J 15/12 (2006.01) *F02F 11/00* (2006.01)
B32B 15/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051513
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 24 日(24.01.2014)
- (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 2013-132628 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013) 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 1 2
ー 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 伸明(TANAKA Nobuaki); 〒9640811
福島県二本松市宮戸 3 0 番地 N O K 株式会社
内 Fukushima (JP). 佐藤 健(SATO Takeshi); 〒
9640811 福島県二本松市宮戸 3 0 番地 N O K
株式会社内 Fukushima (JP). 阿部 克己(ABE Kat-
sumi); 〒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).
- (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 4 0 1 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, 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.
- (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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER-METAL LAMINATED GASKET MATERIAL

(54) 発明の名称: ゴム-金属積層ガスケット素材

(57) Abstract: A rubber-metal laminated gasket material which is obtained by sequentially laminating a surface treatment agent layer, an adhesive layer and a rubber layer on a metal plate, and which is characterized in that the surface treatment agent layer is formed by applying a surface treatment agent such that the application amount on one surface is 30-1,000 mg/m², said surface treatment agent containing no chromium, having a mixing ratio of 20-90% by weight of a fluorine-free titanium compound and 10-80% by weight of alumina, and having a titanium metal content of 1-20% by weight. This rubber-metal laminated gasket material has excellent LLC resistance under high temperature conditions.

(57) 要約: 金属板上に表面処理剤層、接着剤層およびゴム層を順次積層してなるゴム-金属積層ガスケット素材において、表面処理剤層が、クロムを含有せず、フッ素非含有チタン化合物 20~90 重量%およびアルミナ 10~80 重量%の混合割合を有し、金属チタンとしての含有量が 1~20 重量%である表面処理剤を、その片面塗布量が 30~1000mg/m² となるように塗布せしめて形成されたものであるゴム-金属積層ガスケット素材。このゴム-金属積層ガスケット素材は、高温条件下における耐 LLC 性に優れている。



WO 2014/208113 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム-金属積層ガスケット素材

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム-金属積層ガスケット素材に関する。さらに詳しくは、エンジンシリンダーヘッドガスケットなどとして好適に用いられるゴム-金属積層ガスケット素材に関する。

背景技術

[0002] 耐水性、耐LLC(ロングライフクーラント)性および耐熱性が必要とされるエンジン用シリンダーヘッドガスケット素材の金属材料としては、主に軟鋼やステンレス鋼が用いられているが、これらに直接加硫接着剤を適用し、ゴムと接着させても耐液接着耐久性が悪く、このゴム金属積層板について水、LLC等に浸漬する浸漬試験を実施すると、接着剥離を生ずるようになる。

[0003] 金属板とゴムとの接着性向上のために、例えばリン酸亜鉛処理、リン酸鉄処理などステンレス鋼板の表面を処理する方法が用いられている。これらの方法は、脱脂された鋼板を酸性の薬液中に浸すことで、不溶性の被膜を鋼板上に生成させ、防錆や接着剤との接着性を確保するものであるが、被膜生成段階でスラッジ(産業廃棄物)が発生することや、反応によって薬剤成分が低下するため常時薬剤を投入する必要があり、コストが高いなどの問題があった。

[0004] 本出願人は先に加硫接着剤を塗布する前処理として、ステンレス鋼上に塗布型クロメート処理を施し、水、LLC等に対する耐性を向上させることを提案している(特許文献1～2)。しかしながら、塗布型クロメート処理では、 Cr^{6+} イオンが含まれるため、環境対策上からみて好ましくない。

[0005] また、リン酸亜鉛、リン酸鉄、クロムなどを用いない方法として、有機樹脂、シリカ、フッ化物由来のチタンおよびジルコニアを含む表面処理剤が提案されているが(特許文献3参照)、フッ素を含有しているため、廃水のフッ素除去が必要となり、設備が複雑になってしまう。

[0006] 一方、上記表面処理剤を改良したものとして、フッ素フリーの処理剤も提案されているが(特許文献4参照)、高温のLLC蒸気にさらされるシリンダヘッドガスケットのような過酷な環境下での使用では十分な接着性を得ることができない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-006307号公報

特許文献2：特開平11-221875号公報

特許文献3：特許5,050,316号公報

特許文献4：WO 2011/002040

特許文献5：特開平7-165953号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、クロムおよびフッ素のいずれをも含有せず、高温条件下における耐LLC性に優れたゴム-金属積層ガスケット素材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] かかる本発明の目的は、金属板上に表面処理剤層、接着剤層およびゴム層を順次積層してなるゴム-金属積層ガスケット素材において、表面処理剤層が、クロムを含有せず、フッ素非含有チタン化合物20～90重量%およびアルミナ10～80重量%の混合割合を有し、金属チタンとしての含有量が1～20重量%である表面処理剤を、その片面塗布量が30～1000mg/m²となるように塗布せしめて形成されたものであるゴム-金属積層ガスケット素材によって達成される。

発明の効果

[0010] 本発明に係るゴム-金属積層ガスケット素材は、クロムおよびフッ素のいずれをも含有せず、しかも例えばエンジンシリンダヘッドガスケットの実使用

環境下を考慮したLLC中における耐熱試験方法においても接着剥がれを生じず、高温条件下においてもすぐれた耐LLC性を示すといった効果を奏する。また、表面処理剤がフッ素フリーであることから、廃水からフッ素を除去する必要も生じず、表面処理がリン酸亜鉛処理のようにステンレス鋼板との化学反応で被膜を形成するものではなく、調製された薬剤を塗布して形成するだけのものであるため、スラッジの発生が全くみられないといったすぐれた効果も奏する。

発明を実施するための形態

- [0011] 金属板としては、軟鋼、ステンレス鋼板、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト等が用いられる。ステンレス鋼板としては、SUS301、SUS301H、SUS304、SUS430等が用いられる。その板厚は、ガスケット用途であるので、一般に約0.1～2mm程度のものが用いられる。これらの金属板上には、クロムを含有せず、フッ素非含有チタン化合物およびアルミナを含有する表面処理剤が塗布される。この際、金属板は好ましくは粗面化処理およびアルカリ脱脂処理された上で用いられる。
- [0012] 表面処理剤としては、それぞれ化合物重量として、フッ素非含有チタン化合物20～90重量%およびアルミナ10～80重量%、好ましくはフッ素非含有チタン化合物30～70重量%およびアルミナ30～70重量%の混合割合を有し、金属チタンとしての含有量が1～20重量%、好ましくは1～15重量%であるものが用いられる。フッ素非含有チタン化合物の混合割合または金属チタンとしての含有量がこれより少ない割合で用いられると表面処理被膜を形成することができないか、被膜が形成されたとしても脱落してしまうようになり、一方これより多い割合で用いられると、LLC浸漬部分における剥がれが生じるようになってしまう。
- [0013] フッ素非含有チタン化合物としては、乳酸チタン、乳酸チタンアンモニウム、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、硫酸チタンアンモニウム、硝酸チタン、オキシ硝酸チタン、硝酸チタンアンモニウム等のフッ素を含まないチタン化合物が挙げられ、好ましくは乳酸チタンアンモニウム、硝酸チタンアンモ

ニウムが用いられる。これらは一種または複数のフッ素非含有チタン化合物を併用して用いることができる。また、アルミナとしてはアルミナゾルが用いられ、これは市販品、例えば日産化学工業製品アルミナゾル-200、アルミナゾル-520等をそのまま用いることができる。

[0014] 以上の各成分を必須成分とし、これらを混合することによって調製される表面処理剤は、金属板両面の表面上に浸漬、噴霧、はけ刷り、ロールコートなどの方法によって30～1000mg/m²、好ましくは100～1,000mg/m²の片面塗布量(目付量)で塗布され、室温または温風で乾燥された後、100～250℃で1～20分間焼付け処理される。塗布量がこれより多い場合にはLLC液に浸漬している箇所において剥がれが生じるようになり、一方塗布量がこれより少ない場合には、金属とゴムとの接着性が低下するようになってしまう。

[0015] 金属板上に塗布され、乾燥処理を行った表面処理剤層上には、ゴム用接着剤として、熱硬化性のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの樹脂系加硫接着剤が塗布される。熱硬化性フェノール樹脂としては、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、クレゾールレゾール型フェノール樹脂、アルキル変性型フェノール樹脂など任意の熱硬化性フェノール樹脂を用いることができる。また、エポキシ樹脂としては好ましくはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が用いられ、この場合にはビスフェノールノボラック型フェノール樹脂を硬化剤とし、またイミダゾール化合物が硬化触媒として用いられる。

[0016] これらの樹脂系加硫接着剤は、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系有機溶剤またはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤を単独または混合溶剤として、その成分濃度が約1～5重量%の有機溶剤溶液として調製され、表面処理剤の場合と同様の塗布方法により、100～2,500mg/m²の片面目付量(塗布量)で塗布され、室温または温風で乾燥された後、100～250℃で1～20分間焼付け処理される。

[0017] このようにして形成された加硫接着剤層上には、未加硫のゴムコンパウンドが約5～120μm程度の片面厚さの加硫物層を両面に形成せしめるように、ゴ

ムコンパウンドの有機溶剤溶液として塗布される。ゴムとしては、好ましくはフッ素ゴム、ニトリルゴムなどが用いられる。

[0018] フッ素ゴムとしては、ポリオール加硫性またはパーオキサイド加硫性のいずれも使用することができる。

[0019] ポリオール加硫性フッ素ゴムとしては、一般にフッ化ビニリデンと他の含フッ素オレフィン、例えばヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニル、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等の少なくとも一種との共重合体またはこれらの含フッ素オレフィンとプロピレンとの共重合体などが挙げられ、これらのフッ素ゴムは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン、ヒドロキノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物によってポリオール加硫される。

[0020] また、パーオキサイド加硫性フッ素ゴムとしては、例えば分子中にヨウ素および／または臭素を有するフッ素ゴムが挙げられ、これらのフッ素ゴムは一般にパーオキサイド加硫に用いられている有機過酸化物によって加硫(架橋)される。この場合には、有機過酸化物と共に、トリアリルイソシアヌレートによって代表される多官能性不飽和化合物を併用することが好ましい。

[0021] 未加硫のフッ素ゴムコンパウンドとしては、例えば次のような配合例が示される。

(配合例I)

ポリオール加硫性フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンE45)	100	重量部
メタけい酸カルシウム	40	〃
MTカーボンブラック	20	〃
酸化マグネシウム(協和化学製品マグネシア#150)	6	〃
水酸化カルシウム	3	〃
加硫剤(デュポン社製品キュラティブ#30)	2	〃
加硫促進剤(同社製品キュラティブ#20)	1	〃

(配合例II)

ポリオール加硫性フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンE60C)	100	重量部
加硫剤(デュポン社製品ダイアックNo. 3)	3	〃
酸化マグネシウム(協和化学製品マグネシア#30)	10	〃
MTカーボンブラック	30	〃

(配合例III)

パーオキサイド架橋性フッ素ゴム(ダイキン製品ダイエルG901)	100	重量部
メタけい酸カルシウム	20	〃
MTカーボンブラック	20	〃
酸化マグネシウム(マグネシア#150)	6	〃
水酸化カルシウム	3	〃
トリアリルイソシアヌレート	1.8	〃
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B)	0.8	〃

[0022] また、ニトリルゴム(NBR)としては、イオウ、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のイオウ系加硫剤を用いたコンパウンドとして使用することもできるが、好ましくは有機過酸化物を架橋剤として使用した未加硫ニトリルゴムコンパウンドとして用いられる。かかるパーオキサイド架橋系の未加硫ニトリルゴムコンパウンドとしては、例えば次のような配合例が示される。

[0023] (配合例IV)

NBR(JSR製品N235S)	100	重量部
SRFカーボンブラック	80	〃
炭酸カルシウム	80	〃
粉末状シリカ	20	〃
酸化亜鉛	5	〃
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラック224)	2	〃
トリアリルイソシアヌレート	2	〃
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシ)イソプロピルベンゼン	2.5	〃

可塑剤(バイエル社製品ブカノール0T)	5	//
(配合例V)		
NBR(中高ニトリル;JSR製品N237)	100	重量部
HAFカーボンブラック	80	//
粉末状シリカ	60	//
酸化亜鉛	5	//
ステアリン酸	1	//
老化防止剤(大内新興化学製品ODA-NS)	1	//
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B)	6	//
N,N- <i>m</i> -フェニレンジマレイミド	1	//

[0024] 塗布された未加硫ゴム層は、室温乃至約100℃の温度で約1～15分間程度乾燥し、有機溶剤として用いられたメタノール、エタノールなどのアルコール類、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またはこれらの混合溶剤などを揮発させた後、約150～230℃で約0.5～30分間加熱加硫し、その際必要に応じて加圧して加硫することも行われる。加硫されたゴム層は、ガスケットとしての用途上、例えば硬度(デュロメーターA)が80以上で、圧縮永久歪(100℃、22時間)が50%以下であることが望ましく、所望の性状を満足させる限り、特に配合内容によって制限されるものではない。また、粘着防止が必要な場合には、その表面に粘着防止剤を塗布することもできる。

[0025] 粘着防止剤は、ゴム同士やゴムと金属との粘着を防止する目的で使用され、加硫ゴム層上に被膜を形成し得るものであれば任意のものを用いることができ、例えばシリコーン系、フッ素系、グラファイト系、アミド、パラフィン等のワックス系、ポリオレフィン系またはポリブタジエン系のもの等が挙げられるが、好ましくは液状の1,2-ポリブタジエン水酸基含有物、1,2-ポリブタジエンイソシアネート基含有物およびポリオレフィン系樹脂の有機溶剤分散液からなる粘着防止剤が用いられる(特許文献5)。

実施例

[0026] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0027] 実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3

SUS301鋼板(厚さ0.25mm)の両面を粗面化およびアルカリ脱脂した後、後記所定の割合のフッ素非含有チタン化合物(マツモトファインケミカル製品オルガチックスTC-300;チタンラクテートアンモニウム塩、Ti含有量6.5重量%)およびアルミナゾル(日産化学工業製品アルミナゾル-200;Al₂O₃ 10重量%、C₂H₅COOH 3.5重量%以下)よりなる表面処理剤を所定の片面塗布量(目付量)となるように、ロールコート法によって両面に塗布し、100℃で1分間の乾燥を行った。

[0028] 次に、下記組成を有する加硫接着剤溶液をロールコートを用いて片面2000mg/m²の塗布量で塗布し、オーブン炉中200℃で5分間の焼付処理を行った。

レゾール型フェノール樹脂(群栄化学製品レジトップPL2108)	30	重量部
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	18	//
(ジャパネポキシレジン製品エピコート180S)		
コロイダルシリカ30%メチルエチルケトン溶液	40	//
(日産化学工業製品スノーテックスMEK-ST)		
フッ素ゴムコンパウンド(前記配合例I)	40	//
ヘキサメチレンテトラミン(大内新興化学製品ノクセラーH)	2.5	//
2-エチル-4-メチルイミダゾール	1.1	//
メチルエチルケトン	1481	//

[0029] このようにして形成された加硫接着剤層上に、フッ素ゴムコンパウンド(前記配合例I)の25重量%メチルエチルケトン溶液を、ナイフコータを用いて乾燥後厚みが片面65μmとなるように均一に塗布し、室温にて溶剤を乾燥させた後、160℃、約30分間の加圧架橋を行ってゴム層を形成させ、フッ素ゴム-金属積層ガasket素材を得た。

[0030] 実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 における表面処理剤の被膜塗工性および得られたゴム-金属積層ガasket素材の高温LLC下における接着性の評価を行った。

被膜塗工性：前記ロールコート法により鋼板上への表面処理剤の塗布、乾燥を行い被膜形成に問題がみられないものを○、被膜が脱落してしまい被膜の形成ができなかったものを×と評価

高温LLC下における接着性：ゴム-金属積層ガスケット素材の垂直方向下部半分を、浸漬液〔LLC(トヨタキャススル製品スーパーLLC)：水＝体積比5:5〕中に浸漬して150℃で100時間放置し、JIS K6894に準拠して、浸漬液に浸漬している下部浸漬部および浸漬液上部でLLC蒸気に暴露されている上部暴露部(未浸漬部)について描画試験にて次のように評価

ゴムの剥がれがみられないもの：○

ゴムの剥がれが大きいもの：×

評価不能なもの：－

[0031] 得られた結果は、表面処理剤の組成(フッ素非含有チタン化合物またはアルミナとしての重量%)とともに次の表1に示される。

表1

例	フッ素非含有		表面処理剤	被膜	耐高温 LLC 性	
	チタン化合物	アルミナ	塗布量(mg/m ²)	塗工性	浸漬部	暴露部
実施例 1	20	80	30	○	○	○
" 2	40	60	100	○	○	○
" 3	70	30	500	○	○	○
" 4	80	20	1000	○	○	○
" 5	90	10	100	○	○	○
比較例 1	10	90	100	×	－	－
" 2	20	80	1500	○	×	○
" 3	100	0	100	○	×	○

[0032] 実施例 6 ～ 10、比較例 4 ～ 6

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3 において、接着剤成分中のフッ素ゴムコンパウンドの代わりに前記配合例 IV のニトリルゴムコンパウンドを用い、またゴム層を形成させるゴムコンパウンドとしてフッ素ゴムコンパウンドの代わりにニトリルゴムコンパウンド(前記配合例 IV)を 25 重量%メチルエチルケトン溶液として用い、これをナイフコータを用いて乾燥後厚みが片面 25 μm となるように均一に塗布し、室温にて溶剤を乾燥させた後、180℃、約 5 分間の加圧架橋を行ってニトリルゴム-金属積層ガスケット素材を得、表面処理剤の被膜塗工性および得られたゴム-金属積層ガスケット素材の高温 LLC 下における接着性の評価を行った。

[0033] 比較例 7

実施例 1 において、金属板として塗布型クロメート処理された金属板が用いられ、フッ素非含有チタン化合物およびアルミナゾルによる表面処理剤を用いた表面処理を行うことなくニトリルゴム-金属積層ガスケット素材を得た。

[0034] 以上の実施例 6 ～ 10、比較例 4 ～ 7 で得られた結果は次の表 2 に示される。

表 2

例	フッ素非含有		表面処理剤	被膜	耐高温 LLC 性	
	チタン化合物	アルミナ	塗布量(mg/m^2)	塗工性	浸漬部	暴露部
実施例 6	20	80	30	○	○	○
" 7	40	60	100	○	○	○
" 8	70	30	500	○	○	○
" 9	80	20	1000	○	○	○
" 10	90	10	100	○	○	○
比較例 4	10	90	100	×	—	—
" 5	20	80	1500	○	×	○
" 6	100	0	100	○	×	×
" 7	—	—	—	○	×	×

[0035] 以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1) 各実施例では高温下における耐LLC性にすぐれたゴム-金属積層ガスケット素材が得られた。

(2) チタン化合物が規定量以下の表面処理剤を用いた場合には被膜の形成ができなかった(比較例1、4)。

(3) 表面処理剤塗布量が規定以上用いられた場合(比較例2、5)およびアルミナを用いない場合(比較例3、6)は、浸漬部での接着性が低く、エンジンシリンダヘッドガスケットの実使用環境下での使用に耐え得るものではなかった。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明に係るゴム-金属積層ガスケット素材は、高温下における耐LLC性にすぐれているので、エンジンシリンダヘッドガスケットなどとして有効に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属板上に表面処理剤層、接着剤層およびゴム層を順次積層してなるゴム-金属積層ガスケット素材において、
表面処理剤層が、クロムを含有せず、フッ素非含有チタン化合物20～90重量%およびアルミナ10～80重量%の混合割合を有し、金属チタンとしての含有量が1～20重量%である表面処理剤を、その片面塗布量が30～1000mg/m²となるように塗布せしめて形成させたものであるゴム-金属積層ガスケット素材。
- [請求項2] フッ素非含有チタン化合物が、乳酸チタン、乳酸チタンアンモニウム、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、硫酸チタンアンモニウム、硝酸チタン、オキシ硝酸チタンおよび硝酸チタンアンモニウムの少なくとも一種である請求項1記載のゴム-金属積層ガスケット素材。
- [請求項3] アルミナが、アルミナゾルである請求項1記載のゴム-金属積層ガスケット素材。
- [請求項4] ゴムがフッ素ゴムまたはニトリルゴムである請求項1記載のゴム-金属積層ガスケット素材。
- [請求項5] エンジンシリンダヘッドガスケットとして用いられる請求項1記載のゴム-金属積層ガスケット素材。
- [請求項6] 請求項5記載のゴム-金属積層ガスケット素材を用いたエンジンシリンダヘッドガスケット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16J15/12(2006.01)i, B32B15/06(2006.01)i, F02F11/00(2006.01)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)

F16J15/12, B32B15/06, F02F11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-57986 A (NOK Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraph [0018] (Family: none)	1-6
A	WO 2009/122618 A1 (NOK Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0001], [0009] to [0011] & US 2011/0012315 A1 & EP 2261029 A1 & WO 2009/122618 A1 & CN 101983127 A & KR 10-2010-0134642 A	1-6

☒ 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
09 April, 2014 (09.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051513

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 2011/052701 A1 (JFE Steel Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), paragraphs [0043] to [0046] & US 2012/0208043 A1 & EP 2495351 A1 & WO 2011/052701 A1 & CA 2777236 A & CN 102648304 A & TW 201122156 A & KR 10-2012-0073359 A	1-6
A	US 2004/0195781 A1 (Nichias Corp.), 07 October 2004 (07.10.2004), paragraph [0016] & JP 2004-125174 A & EP 1398547 A2 & KR 10-2004-0024522 A & CN 1500627 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F16J15/12(2006.01)i, B32B15/06(2006.01)i, F02F11/00(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. F16J15/12, B32B15/06, F02F11/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 2011-57986 A（N O K株式会社）2011.03.24, 段落 [0 0 1 8] (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2009/122618 A1（N O K株式会社）2009.10.08, 段落 [0 0 0 1]、[0 0 0 9] - [0 0 1 1] & US 2011/0012315 A1 & EP 2261029 A1 & WO 2009/122618 A1 & CN 101983127 A & KR 10-2010-0134642 A	1-6

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

莊 司 英史

3 W

5 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 7

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 2011/052701 A1 (J F E スチール株式会社) 2011. 05. 05, 段落 [0 0 4 3] - [0 0 4 6] & US 2012/0208043 A1 & EP 2495351 A1 & WO 2011/052701 A1 & CA 2777236 A & CN 102648304 A & TW 201122156 A & KR 10-2012-0073359 A	1-6
A	US 2004/0195781 A1 (Nichias Corporation) 2004. 10. 07, 段落 [0 0 1 6] & JP 2004-125174 A & EP 1398547 A2 & KR 10-2004-0024522 A & CN 1500627 A	1-6