

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6904112号
(P6904112)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月28日 (2021.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 3/10 (2006.01)

C O 9 K 3/10 E

F 1 6 J 15/10 (2006.01)

F 1 6 J 15/10 Y

H O 1 R 13/52 (2006.01)

H O 1 R 13/52 3 O 1 F

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2017-129311 (P2017-129311)
 (22) 出願日 平成29年6月30日 (2017.6.30)
 (65) 公開番号 特開2019-11431 (P2019-11431A)
 (43) 公開日 平成31年1月24日 (2019.1.24)
 審査請求日 令和1年9月27日 (2019.9.27)

(73) 特許権者 395011665
 株式会社オートネットワーク技術研究所
 三重県四日市市西末広町1番14号
 (73) 特許権者 000183406
 住友電装株式会社
 三重県四日市市西末広町1番14号
 (73) 特許権者 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (74) 代理人 110000648
 特許業務法人あいち国際特許事務所
 (72) 発明者 川上 尊史
 三重県四日市市西末広町1番14号 株式
 会社オートネットワーク技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 車両用シール部材および車両用電気中継部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

官能基としてエポキシ基を有する未加硫の**アクリルゴム**と、

上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、

を含む接着剤組成物（但し、1分子あたり重合性の炭素-炭素二重結合を少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体を含む接着剤組成物、トリチオシアヌール酸を含む接着剤組成物、ジまたはトリチオール-S-トリアジン化合物を含む接着剤組成物、スルホンアミド化合物を含む接着剤組成物、シリコンゴムを含む接着剤組成物、および、スチレン-四塩化炭素テロマーを含む接着剤組成物は除く。）の架橋体より構成され、

上記加硫剤は、ジチオカルバミン酸塩系加硫剤およびアンモニア系加硫剤の少なくとも1つである、車両用シール部材（但し、特開平1-252609号公報の請求項（1）に記載されるアクリルゴムとエポキシ化合物とを含むアクリルゴム組成物の架橋体より構成されるシール部材は除く。）。

【請求項2】

官能基としてカルボキシ基を有する未加硫の**アクリルゴム**と、

上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、

を含む接着剤組成物（但し、1分子あたり重合性の炭素-炭素二重結合を少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体を含む接着剤組成物、および、グアニジン化合物を含む接着剤組成物は除く。）の架橋体より構成され、

上記加硫剤は、アミン系加硫剤およびチオウレア系加硫剤の少なくとも1つである、車

10

20

両用シール部材。

【請求項 3】

150 で1000時間熱処理した後、エア圧150kPaで60秒間のリークテストでエアリークが生じない、請求項1または2に記載の車両用シール部材。

【請求項 4】

- 40 に2時間保持した後に150 に2時間保持するというヒートサイクルを750サイクル繰り返すヒートサイクル処理後、エア圧150kPaで60秒間のリークテストでエアリークが生じない、請求項1～3のいずれか1項に記載の車両用シール部材。

【請求項 5】

上記接着剤組成物は、さらに、シランカップリング剤を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の車両用シール部材。

10

【請求項 6】

SnまたはSn合金と接する第1の面と、樹脂と接する第2の面とを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の車両用シール部材。

【請求項 7】

車両用電気中継部品のシール部に用いられる、請求項1～6のいずれか1項に記載の車両用シール部材。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の車両用シール部材より構成されるシール部を有する、車両用電気中継部品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、車両用シール部材および車両用電気中継部品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、車両用電気中継部品では、オイルや水等の液体に対する防液性を確保するため、接着剤によるシール部材が用いられることがある。

【0003】

例えば、車両用電気中継部品として、電線の導体に接続された端子金具と、端子金具と導体との電気接続部を覆うモールド樹脂部とを有するものが知られている。通常、モールド樹脂部は、金属製の端子金具と接着し難く、成形収縮等による寸法変化も起こしやすい。そのため、端子金具とモールド樹脂部との間に不可避免的に形成される隙間を封止するため、当該隙間部分にシール部材が設けられることが多い(特許文献1等参照)。シール部材としては、具体的には、クロロブレンゴム系接着剤や水素化ニトリルゴム系接着剤などが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-252712号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、クロロブレンゴム系接着剤等よりなるシール部材は、耐熱性の観点から、車両環境を模擬した加熱試験を実施した場合に、受熱による劣化とそれに伴う軟化により、接着強度の低下や接着剤の流動化が生じ、シール性の低下を引き起こすことが懸念される。また、クロロブレンゴム系接着剤等よりなるシール部材は、耐油性の観点から、車両環境を模擬したオイル浸漬試験を実施した場合に、オイルとの接触による劣化とそれに伴う膨潤、収縮または溶解により、接着強度の低下や接着剤の流動化が生じ、シール性の低下を引き起こすことが懸念される。

50

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制でき、高いシール性を維持することができる車両用シール部材、また、これを用いた車両用電気中継部品を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一態様は、官能基としてエポキシ基を有する未加硫の**アクリルゴム**と、

上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、
を含む接着剤組成物（但し、1分子あたり重合性の炭素 - 炭素二重結合を少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体を含む接着剤組成物、トリチオシアヌール酸を含む接着剤組成物、ジまたはトリチオール - S - トリアジン化合物を含む接着剤組成物、スルホンアミド化合物を含む接着剤組成物、シリコンゴムを含む接着剤組成物、および、スチレン - 四塩化炭素テロマーを含む接着剤組成物は除く。）の架橋体より構成され、

上記加硫剤は、ジチオカルバミン酸塩系加硫剤およびアンモニア系加硫剤の少なくとも1つである、車両用シール部材（但し、特開平1 - 252609号公報の請求項（1）に記載されるアクリルゴムとエポキシ化合物とを含むアクリルゴム組成物の架橋体より構成されるシール部材は除く。）にある。

【 0 0 0 8 】

本発明のさらに他の態様は、上記車両用シール部材より構成されるシール部を有する、車両用電気中継部品にある。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

上記車両用シール部材は、上記接着剤組成物の架橋体より構成されている。そのため、上記車両用シール部材は、受熱環境下に曝された場合でも、受熱による劣化とそれに伴う軟化を抑制することができ、オイル環境下に曝された場合でも、オイルとの接触による劣化とそれに伴う膨潤、収縮または溶解を抑制することができる。それ故、上記車両用シール部材は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、クロロプレンゴム系接着剤等よりなる従来のシール部材に比べ、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制ことができ、高いシール性を維持することができる。

【 0 0 1 0 】

上記車両用電気中継部品は、上記車両用シール部材より構成されるシール部を有している。そのため、上記車両用電気中継部品は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、クロロプレンゴム系接着剤等よりなるシール部材より構成されるシール部を有する従来の車両用電気中継部品に比べ、長期にわたって高い防液性を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図1】実施例1の車両用電気中継部品の平面図である。

【図2】実施例1の車両用電気中継部品のII - II線断面図である。

【図3】実施例2の車両用電気中継部品の正面図である。

【図4】実施例2の車両用電気中継部品の平面図である。

【図5】図3におけるV - V断面図である。

【図6】リークテスト用の試験片作成時におけるシール部の形成位置を説明するための説明図であり、（a）は、上面図、（b）は、側面図である。

【図7】リークテスト用の試験片作成時における樹脂部の形成位置を説明するための説明図であり、（a）は、上面図、（b）は、側面図である。（c）は、VII - VII線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

上記車両用シール部材の接着剤組成物において、未加硫のアクリルゴムは、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも1つの官能基を有している。つまり、未加硫のアクリルゴムは、エポキシ基を有していてもよいし、カルボキシ基を有していてもよいし、エポキシ基とカルボキシ基との双方を有していてもよい。

【0013】

加硫剤は、未加硫のアクリルゴムが有する官能基と反応して架橋点を形成可能なものである。具体的には、未加硫のアクリルゴムが官能基としてエポキシ基を有している場合には、加硫剤は、ジチオカルバミン酸塩系加硫剤およびアンモニア系加硫剤の少なくとも1つとすることができる。この構成によれば、加硫剤とエポキシ基との反応による架橋の形成が確実なものとなり、上記作用効果を確実なものとすることができる。なお、ジチオカルバミン酸塩系加硫剤、アンモニア系加硫剤は、いずれも、エポキシ基と反応する反応基を1つまたは2つ以上有することができる。

10

【0014】

また、未加硫のアクリルゴムが官能基としてカルボキシ基を有している場合には、加硫剤は、アミン系加硫剤およびチオウレア系加硫剤の少なくとも1つとすることができる。この構成によれば、加硫剤とカルボキシ基との反応による架橋の形成が確実なものとなり、上記作用効果を確実なものとすることができる。なお、アミン系加硫剤、チオウレア系加硫剤は、いずれも、カルボキシ基と反応する反応基を1つまたは2つ以上有することができる。

【0015】

20

接着剤組成物における加硫剤の含有量は、架橋点の形成などの観点から、未加硫のアクリルゴム100質量部に対して、好ましくは、0.1質量部以上、より好ましくは、0.5質量部以上、さらに好ましくは、1質量部以上、さらにより好ましくは、1.5質量部以上、さらにより一層好ましくは、2質量部以上とすることができる。また、接着剤組成物における加硫剤の含有量は、適度な柔軟性の確保、コスト低減などの観点から、未加硫のアクリルゴム100質量部に対して、好ましくは、10質量部以下、より好ましくは、7質量部以下、さらに好ましくは、5質量部以下、さらにより好ましくは、3質量部以下とすることができる。

【0016】

上記車両用シール部材において、接着剤組成物は、さらに、シランカップリング剤を含むことができる。この構成によれば、上述した受熱やオイルとの接触に起因する接着強度の低下や接着剤の流動化を抑制しやすくなり、受熱環境下およびオイル環境下に長時間繰り返し曝された場合でも、高い接着強度を確保し続けることができる。それ故、この構成によれば、より高いシール性を長期にわたって維持しやすい車両用シール部材が得られる。また、この構成によれば、接着性の向上によるシール性の向上に有利である。シランカップリング剤の併用による接着性の向上は、車両用シール部材が金属材料と接して用いられる際に、シランカップリング剤の官能基と金属材料の表面に存在する水酸基との間に水素結合が生じるためであると考えられる。

30

【0017】

接着剤組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、接着強度の向上などの観点から、未加硫のアクリルゴム100質量部に対して、好ましくは、0.5質量部以上、より好ましくは、1質量部以上、さらに好ましくは、1.5質量部以上、さらにより好ましくは、2質量部以上とすることができる。また、接着剤組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、コスト低減などの観点から、未加硫のアクリルゴム100質量部に対して、好ましくは、10質量部以下、より好ましくは、7質量部以下、さらに好ましくは、5質量部以下とすることができる。

40

【0018】

上記車両用シール部材において、接着剤組成物は、他にも、素練り促進剤、老化防止剤、加硫促進剤、顔料、充填剤などの各種の添加剤を1種または2種以上含むことができる。

50

【 0 0 1 9 】

上記車両用シール部材は、150 で1000時間熱処理した後、エア圧150 kPaで60秒間のリークテストでエアリークが生じない構成とすることができる。また、上記車両用シール部材は、-40 に2時間保持した後に150 に2時間保持するというヒートサイクルを750サイクル繰り返すヒートサイクル処理後、エア圧150 kPaで60秒間のリークテストでエアリークが生じない構成とすることができる。これらの構成によれば、上述した効果を確実なものとするので、車両における受熱環境下および/またはオイル環境下での使用に特に好適な車両用シール部材が得られる。上記車両用シール部材が、上記両方の構成を有する場合には、上述した効果をより確実なものとする10
ことができる。なお、上述した熱処理後のリークテスト、ヒートサイクル後のリークテストは、それぞれ上記接着剤組成物より作製した試験片を用いて行われる。詳しくは、実験例にて後述する。

【 0 0 2 0 】

上記車両用シール部材は、150 のATFオイルに1000時間浸漬させた後の重量増加率が、0.15%以下である構成とすることができる。この構成によれば、上述した受熱やオイルとの接触に起因する接着強度の低下や接着剤の流動化を抑制しやすくなり、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、高い接着強度を確保し続けることができる。それ故、この構成によれば、より高いシール性を長期にわたって維持しやすい車20
両用シール部材が得られる。

【 0 0 2 1 】

上記重量増加率は、上記効果を確実なものとする等の観点から、好ましくは、0.14%以下、より好ましくは、0.13%以下、より好ましくは、0.12%以下とすることができる。なお、上記の重量増加は、オイルとの接触による劣化に起因するものであるから、重量増加はほとんどないことが好ましい。そのため、上記重量増加率の下限は特に限定されるものではない。なお、上述した重量増加率の測定は、それぞれ上記接着剤組成物より作製した試験片を用いて行われる。詳しくは、実験例にて後述する。

【 0 0 2 2 】

上記車両用シール部材は、初期引張せん断接着強さが1500 kPa以上である構成とすることができる。この構成によれば、受熱環境下に曝される前の段階で、高い接着強度を有しているため、高いシール性を発揮することができる。また、上記車両用シール部材は、受熱環境下に曝された場合でも、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制することが30
できる。そのため、上記構成によれば、受熱環境下に曝された場合でも、高い接着強度を確保しやすいシール部材が得られる。

【 0 0 2 3 】

初期引張せん断接着強さは、高いシール性を発揮できるなどの観点から、好ましくは、1520 kPa以上、より好ましくは、1600 kPa以上、さらに好ましくは、1650 kPa以上、さらにより好ましくは、1700 kPa以上、さらにより一層好ましくは、1750 kPa以上、特に好ましくは、1800 kPa以上とすることができる。なお、高いシール性を得る観点からは、初期引張せん断接着強さの上限は特に限定されるもの40
ではない。なお、上述した初期引張せん断接着強さとは、熱処理前の初期の段階での引張せん断接着強さである。また、初期引張せん断接着強さの測定は、上記接着剤組成物より作製した試験片を用いて行われる。詳しくは、実験例にて後述する。

【 0 0 2 4 】

上記車両用シール部材は、SnまたはSn合金と接する第1の面と、樹脂と接する第2の面とを有する構成とすることができる。

【 0 0 2 5 】

SnまたはSn合金から生じるSnイオンは、触媒として作用し、受熱時にゴム系接着剤よりなるシール部材の劣化を促進する場合がある。特に、従来広く使用されていたクロロブレンゴム系接着剤は、受熱時に、Snイオンと反応して塩化物を生じることがある。生じた塩化物は、シール部材の劣化を加速させる。そのため、クロロブレンゴム系接着剤50

よりなるシール部材では、受熱による劣化とそれに伴う軟化による接着強度の低下や接着剤の流動化の抑制に限界があった。これに対し、上記車両用シール部材は、上記Snイオンの触媒作用による劣化に対する耐性を有している。そのため、上記構成によれば、SnまたはSn合金と樹脂との間に上記車両用シール部材が介在した状態で受熱環境下に曝された場合でも、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制でき、高いシール性を維持することができる。なお、SnまたはSn合金としては、端子金具またはバスバーの表面に形成されたSn系めっき層などを例示することができる。また、樹脂としては、モールド樹脂部を構成する樹脂などを例示することができる。

【0026】

上記車両用シール部材は、例えば、車両用電気中継部品のシール部などに好適に用いることができる。この構成によれば、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、長期にわたって高い防液性を維持することができる車両用電気中継部品を実現することができる。車両用電気中継部品としては、例えば、電線の導体に接続された端子金具と、端子金具と導体との電気接続部を覆うモールド樹脂部と、端子金具とモールド樹脂部との間の隙間を封止するシール部とを有するものなどを例示することができる。また、車両用電気中継部品としては、他にも例えば、バスバーと、バスバーを固定するモールド樹脂部を有するハウジングと、バスバーとモールド樹脂部との間の隙間を封止するシール部とを有する車両用端子台などを例示することができる。

【0027】

上述した各構成は、上述した各作用効果等を得るなどのために必要に応じて任意に組み合わせることができる。

【実施例】

【0028】

以下、実施例の車両用シール部材および車両用電気中継部品について、図面を用いて説明する。なお、以下では、車両用電気中継部品のシール部に車両用シール部材を適用した例を用いて説明する。

【0029】

(実施例1)

図1、図2に示されるように、本例の車両用電気中継部品1は、電線2の導体20に接続された端子金具3と、端子金具3と導体20との電気接続部4を少なくとも覆うモールド樹脂部5と、端子金具3とモールド樹脂部5との間に形成される隙間を封止するシール部7とを有している。本例では、端子金具3は、電線2の導体20を加締める導体加締め部31と、電線2の絶縁体21を加締める絶縁体加締め部32とを有している。また、本例では、相手端子金具（不図示）に接続される端子金具3の接続部33が、モールド樹脂部5より突出しており、接続部33よりも電線接続部4側がモールド樹脂部5内に埋設されている。シール部7は、接続部33と電気接続部4との間において、端子金具3とモールド樹脂部5との間に形成される隙間を封止している。

【0030】

本例において、モールド樹脂部5は、具体的には、熱可塑性樹脂より形成されている。また、端子金具3は、具体的には、CuまたはCu合金より構成される母材と、SnまたはSn合金より構成され、母材表面を覆うSn系めっき層とを有している。

【0031】

シール部7は、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも1つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムと、上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、を含む接着剤組成物の架橋体より構成される車両用シール部材より形成されている。シール部7は、端子金具3のSn系めっき層と接する第1の面を有するとともに、モールド樹脂部5を構成する樹脂と接する第2の面を有している。

【0032】

シール部7は、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも1つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムと、上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、を含む接着剤

10

20

30

40

50

組成物の架橋体より構成されている。そのため、シール部 7 は、受熱環境下に曝された場合でも、受熱による劣化とそれに伴う軟化を抑制することができ、オイル環境下に曝された場合でも、オイルとの接触による劣化とそれに伴う膨潤、収縮または溶解を抑制することができる。それ故、シール部 7 は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、クロロブレンゴム系接着剤等よりなる従来のシール部と比べ、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制することができ、高いシール性を維持することができる。

【 0 0 3 3 】

また、車両用電気中継部品 1 は、シール部 7 を有している。そのため、本例の車両用電気中継部品 1 は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、クロロブレンゴム系接着剤等よりなるシール部を有する従来の車両用電気中継部品に比べ、長期にわたって高い防液性を維持することができる。

【 0 0 3 4 】

(実施例 2)

図 3 ~ 図 5 に示されるように、本例の車両用電気中継部品 1 は、バスバー 8 1 と、バスバー 8 1 を固定するモールド樹脂部 8 2 0 を有するハウジング 8 2 と、バスバー 8 1 とモールド樹脂部 8 2 0 との間の隙間 8 3 を封止するシール部 7 とを有している。本例の車両用電気中継部品 1 では、具体的には、バスバー 8 1 は、モールド樹脂部 8 2 0 に埋設される埋設部 8 1 0 およびモールド樹脂部 8 2 0 から外方に突出する接続部 8 1 1 を一体に備えている。シール部 7 は、埋設部 8 1 0 とモールド樹脂部 8 2 0 との間に存在する隙間 8 3 を封止している。

【 0 0 3 5 】

本例において、ハウジング 8 2 におけるモールド樹脂部 8 2 0 は、熱可塑性樹脂より形成されている。熱可塑性樹脂は、具体的には、ガラス繊維にて強化された芳香族系ポリアミド樹脂（芳香族系ナイロン樹脂）である。モールド樹脂部 8 2 0 は、具体的には、板状の基部 8 2 0 a と、基部 8 2 0 a における第 1 接続側の面から外方へ突出する複数の第 1 突出部 8 2 0 b と、基部 8 2 0 a における第 2 接続側の面の各第 1 突出部 8 2 0 b に対応する位置から外方へ突出する複数の第 2 突出部 8 2 0 c と、基部 8 2 0 a と第 1 突出部 8 2 0 b と第 2 突出部 8 2 0 c とを貫通する複数のバスバー保持孔 8 2 0 d とを有している。

【 0 0 3 6 】

本例において、バスバー 8 1 は、具体的には、板状形状を呈している。バスバー 8 1 は、Cu または Cu 合金より構成される母材と、Sn または Sn 合金より構成され、母材表面を覆う Sn 系めっき層とを有している。なお、図中、バスバーの詳細な構成は、省略されている。バスバー 8 1 は、インサート成形によりモールド樹脂部 8 2 0 に固定されている。具体的には、バスバー 8 1 は、モールド樹脂部 8 2 0 におけるバスバー保持孔 8 2 0 d 内を貫通した状態でモールド樹脂部 8 2 0 に固定されている。バスバー 8 1 のうち、バスバー保持孔 8 2 0 d 内に配置される部分が、埋設部 8 1 0 とされる。一方、バスバー 8 1 のうち、バスバー保持孔 8 2 0 d から外部に露出する部分が、接続部 8 1 1 とされる。したがって、本例では、バスバー 8 1 は、埋設部 8 1 0 の両端にそれぞれ接続部 8 1 1 を有している。接続部 8 1 1 は、ワイヤーハーネス等を締結するための締結孔 8 1 1 a および締結ナット 8 1 1 b を有している。なお、各図において、バスバー 8 1 は、互いに離間した状態で複数（具体的には 6 つ）配置されている例が示されている。

【 0 0 3 7 】

シール部 7 は、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも 1 つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムと、上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、を含む接着剤組成物の架橋体より構成される車両用シール部材より形成されている。シール部 7 は、バスバー 3 の Sn 系めっき層と接する面を有するとともに、モールド樹脂部 8 2 0 と接する面を有している。

【 0 0 3 8 】

本例も、シール部 7 が実施例 1 と同様の構成を有しているため、実施例 1 と同様の作用

10

20

30

40

50

効果を奏することができる。

【 0 0 3 9 】

< 実験例 >

以下、実験例を用いてより具体的に説明する。

【 0 0 4 0 】

(接着剤組成物の作製)

接着剤組成物の材料として以下のものを準備した。

- ・エポキシ基を有する未加硫アクリルゴム (ユニマテック社製、「NOX TITE P A - 3 1 2」)
- ・カルボキシ基を有する未加硫アクリルゴム (ユニマテック社製、「NOX TITE P A - 5 2 4」)
- ・未加硫クロロブレンゴム (昭和電工社製、「ショウブレン W R T」)
- ・未加硫水素化ニトリルゴム (日本ゼオン社製、「Z e t p o l 3 1 1 0」)
- ・ジチオカルバミン酸塩系加硫剤 (1) (大内新興化学社製、「ノクセラー P Z」)
- ・ジチオカルバミン酸塩系加硫剤 (2) (大内新興化学社製、「ノクセラー T T F E」)
- ・アンモニア系加硫剤 (大内新興化学社製、「バルノック A B」)
- ・アミン系加硫剤 (ユニマテック社製、「ケミノックス A C - 6」)
- ・チオウレア系加硫剤 (1) (大内新興化学社製、「ノクセラー D T」)
- ・チオウレア系加硫剤 (2) (大内新興化学社製、「ノクセラー E U R」)
- ・パーオキサイド系加硫剤 (日油産業社製、「パーブチル P 4 0」)
- ・シランカップリング剤 (信越シリコーン社製、「K B M - 6 0 3」)
- ・素練り促進剤 (ステアリン酸) (花王社製、「ルナック S - 7 0 V」)
- ・老化防止剤 (1) (白石カルシウム社製、「ナウガード 4 4 5」)
- ・老化防止剤 (2) (大内新興化学社製、「ノクラック T D」)
- ・溶剤 (トルエン) (和光純薬社製)

【 0 0 4 1 】

後述する表 1 に示される所定の配合割合となるように各材料を混合することにより、各接着剤組成物を得た。具体的には、混練機にてゴム成分を 2 0 分間素練りし、その後、素練り促進剤を投入して 1 5 分間混練した。次いで、これに老化防止剤を投入し、1 5 分間混練した。次いで、これに加硫剤を投入し、3 0 分間混練した。得られた混合物に溶剤を加えて 6 時間攪拌することにより、接着剤組成物とした。なお、シランカップリング剤を用いる場合、上記接着剤組成物にシランカップリング剤を加えて 1 時間攪拌することで、シランカップリング剤を含有した接着剤組成物とした。

【 0 0 4 2 】

(A T F オイル浸漬後の重量増加率)

接着剤組成物を 1 6 0 で 2 4 0 分間加硫することにより、接着剤組成物の架橋体より構成される試験片を作製した。試験片の形状は、縦 2 0 m m × 横 2 0 m m × 高さ 2 0 m m の立方体形状とした。準備した試験片の初期の質量を測定した後、1 5 0 の A T F オイル (出光興産社製、「アポイル A T F D 2」) に 1 0 0 0 時間浸漬させた。次いで、上記浸漬後の試験片の重量を測定し、重量増加率を算出した。なお、重量増加率は、 $100 \times (\text{A T F オイル浸漬後の試験片の重量} - \text{A T F オイル浸漬前の試験片の重量}) / (\text{A T F オイル浸漬前の試験片の重量})$ より算出した。上記同様にして、1 5 0 の A T F オイルに 1 5 0 0 時間浸漬させた場合の重量増加率を算出した。

【 0 0 4 3 】

(引張せん断接着強さ)

S n めっきされた銅板の端部表面に接着剤組成物を厚み 5 0 0 μ m となるように均一に塗布した後、自然乾燥させた。次いで、S n めっきされた銅板上の接着剤組成物を 1 6 0 で 2 4 0 分間加硫することにより、接着剤組成物の架橋体を形成した。次いで、インサート成形により、架橋体形成部にその端部が重なるように樹脂板を形成した。なお、樹脂板を形成するための樹脂には、ガラス繊維強化された芳香族系ナイロン樹脂を用いた。ま

た、上記インサート成形の条件は、金型温度150、シリンダー温度310とした。これにより、JIS K 6850に規定された形状を有する試験片を作製した。なお、この試験片では、Snめっきされた銅板と樹脂板とが一部重なっており、この重なり部分に、接着剤組成物の架橋体よりなるシール部材が設けられている。次いで、得られた試験片に対して、150で1500時間、150で2000時間、150で2500時間の熱処理を施した。次いで、JIS K 6850に準拠し、熱処理前の試験片、各熱処理後の試験片を用いて、23、引張速度100mm/分の条件にて引張り試験を行うことにより、接着剤層の引張せん断接着強さを測定した。

【0044】

(熱処理後のリークテスト)

図3に示されるように、縦15mm×横65mm×厚み2mmのSnめっきされた銅板90における長手方向の途中部分に、Snめっきされた銅板90を1周するように接着剤組成物を厚み500μmとなるように均一に塗布した後、自然乾燥させた。次いで、Snめっきされた銅板90上の接着剤組成物を160で240分間加硫することにより、接着剤組成物の架橋体を形成した。なお、図中、符号91が、接着剤組成物の架橋体よりなるシール部であり、シール部91の幅は、3mmとされている。次いで、図4に示されるように、インサート成形により、シール部91を覆うようにモールド樹脂部92を形成した。なお、モールド樹脂部92を形成するための樹脂には、ガラス繊維強化された芳香族系ナイロン樹脂を用いた。また、上記インサート成形の条件は、金型温度150、シリンダー温度310とした。なお、作製した試験片9では、モールド樹脂部92からSnめっきされた銅板90の両端部が突出している。次いで、得られた試験片9に対して、150で1500時間、150で2000時間、150で2500時間の熱処理を施した。次いで、各熱処理後の試験片9を用いて、リークテストを実施した。具体的には、図4における左側、すなわち、Snめっきされた銅板90のモールド樹脂部92からの突出量が大きい方の試験片9の端部をホース(不図示)内に挿通し、モールド樹脂部92の外周にホースの一端部を配置した。次いで、ホースの一端部における外周を、湿気硬化型シリコーンにて封止し、ホースとモールド樹脂部92の外表面との隙間からエアが漏れないようにした。次いで、ホースの他端部から150kPaの圧縮エアを導入し、Snめっきされた銅板90とモールド樹脂部92との間の隙間からのエアリークの有無を確認した。

【0045】

(ヒートサイクル処理後のリークテスト)

上記熱処理後のリークテストにおいて、得られた試験片に対して、上記熱処理に代えて、-40に2時間保持した後、150に2時間保持するというヒートサイクルを750サイクル繰り返すというヒートサイクル処理を施した。同様に、上記ヒートサイクルを1000サイクル、1250サイクル繰り返すというヒートサイクル処理も実施した。これらの点以外は、上記熱処理後のリークテストと同様にして、Snめっきされた銅板90とモールド樹脂部92との間の隙間からのエアリークの有無を確認した。

【0046】

表1に、試料1～試料5、試料1Cおよび試料2Cのシール部材の作製に用いた各接着剤組成物の詳細な配合を示す。また、表2に、試料1～試料5、試料1Cおよび試料2Cのシール部材についての各種試験結果をまとめて示す。なお、試料2Cのシール部材は、ATFオイル浸漬後の重量増加率が、他の試料のシール部材に比べて大幅に大きかったため、他の試験は省略した。

【0047】

10

20

30

40

【表 1】

[表1]

		試験体						
		1	2	3	4	5	1C	2C
シール部材	接着剤組成物（質量部）	エポキシ基を有する未加硫アクリルゴム	100	100	100	100	—	—
		カルボキシ基を有する未加硫アクリルゴム	—	—	—	—	100	—
		未加硫クロロプレンゴム	—	—	—	—	100	—
		未加硫水素化ニトリルゴム	—	—	—	—	—	100
		加硫剤						
		ジチオカルバミン酸塩系加硫剤(1)	2.5	—	2.5	—	—	—
		ジチオカルバミン酸塩系加硫剤(2)	1	—	1	—	—	—
		アンモニア系加硫剤	—	2.5	—	2.5	—	—
		アミン系加硫剤	—	—	—	—	1	—
		チオウレア系加硫剤(1)	—	—	—	—	2.5	—
		チオウレア系加硫剤(2)	—	—	—	—	—	2
		パーオキサイド系加硫剤	—	—	—	—	—	8
		シランカップリング剤	—	—	4	4	4	—
		素練り促進剤	1	1	1	1	1	2
		老化防止剤(1)	2	2	2	2	2	—
		老化防止剤(2)	—	—	—	—	—	1.5
		溶剤:トルエン	210	210	210	210	210	210

10

20

【 0 0 4 8 】

【表 2】

		試験体							
		1	2	3	4	5	1C	2C	
ATFオイル浸漬後の重量増加率(%)	ATF温度×ATFへの浸漬時間								
	150°C×1000h								
	150°C×1500h								
	熱処理前(初期)								
引張せん断接着強さ(kPa)	熱処理後								
	150°C×1500h								
	150°C×2000h								
	150°C×2500h								
リークテスト (エア圧150kPa×60秒)	熱処理後								
	150°C×1500h								
	150°C×2000h								
	150°C×2500h								
	ヒートサイクル処理後								
	-40°C⇄150°C(各2h)、4h/サイクル、750サイクル								
	-40°C⇄150°C(各2h)、4h/サイクル、1000サイクル								
	-40°C⇄150°C(各2h)、4h/サイクル、1250サイクル								

【表2】

【0049】

試料1Cのシール部材は、接着剤組成物に用いたゴム成分が未加硫のクロロプレンゴムであり、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも1つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムではない。そのため、試料1Cのシール部材は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合に、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制することができず、高いシール性を維持することができなかった。

【 0 0 5 0 】

これに対し、試料 1 ～ 試料 5 のシール部材は、エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも 1 つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムと、上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、を含む接着剤組成物の架橋体より構成されている。それ故、試料 1 ～ 試料 5 のシール部材は、受熱環境下およびオイル環境下に曝された場合でも、接着強度の低下、接着剤の流動化を抑制することができ、高いシール性を維持することができることが確認された。

【 0 0 5 1 】

また、試料 3 ～ 試料 5 のシール部材と、試料 1、試料 2 のシール部材とを比較すると、次のことがわかる。すなわち、接着剤組成物が、シランカップリング剤を含んでいる場合には、受熱環境下およびオイル環境下に長時間繰り返し曝されても、高い接着強度を確保し続けることができることが確認された。

【 0 0 5 2 】

以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例、実験例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

以下、参考形態の例を付記する。

項 1 .

エポキシ基およびカルボキシ基の少なくとも 1 つの官能基を有する未加硫のアクリルゴムと、

上記官能基と反応して架橋点を形成可能な加硫剤と、

を含む接着剤組成物の架橋体より構成される、車両用シール部材。

項 2 .

上記官能基は、上記エポキシ基であり、

上記加硫剤は、ジチオカルバミン酸塩系加硫剤およびアンモニア系加硫剤の少なくとも 1 つである、項 1 に記載の車両用シール部材。

項 3 .

上記官能基は、上記カルボキシ基であり、

上記加硫剤は、アミン系加硫剤およびチオウレア系加硫剤の少なくとも 1 つである、項 1 に記載の車両用シール部材。

項 4 .

1 5 0 で 1 0 0 0 時間熱処理した後、エア圧 1 5 0 k P a で 6 0 秒間のリークテストでエアリークが生じない、項 1 ～ 項 3 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材。

項 5 .

- 4 0 に 2 時間保持した後に 1 5 0 に 2 時間保持するというヒートサイクルを 7 5 0 サイクル繰り返すヒートサイクル処理後、エア圧 1 5 0 k P a で 6 0 秒間のリークテストでエアリークが生じない、項 1 ～ 項 4 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材。

項 6 .

上記接着剤組成物は、さらに、シランカップリング剤を含む、項 1 ～ 項 5 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材。

項 7 .

S n または S n 合金と接する第 1 の面と、樹脂と接する第 2 の面とを有する、項 1 ～ 項 6 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材。

項 8 .

車両用電気中継部品のシール部に用いられる、項 1 ～ 項 7 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材。

項 9 .

項 1 ～ 項 8 のいずれか 1 項に記載の車両用シール部材より構成されるシール部を有する、車両用電気中継部品。

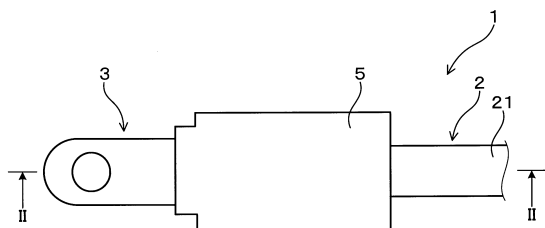
【 符号の説明 】

【 0 0 5 3 】

- 1 車両用電気中継部品
- 7 車両用シール部材（シール部）

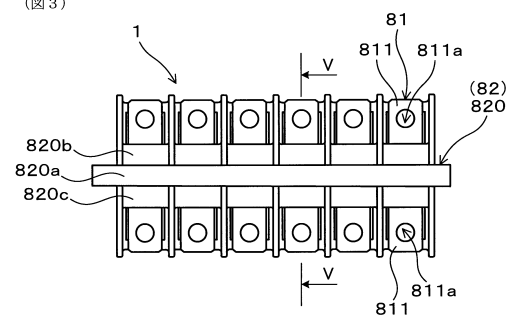
【図 1】

(図 1)



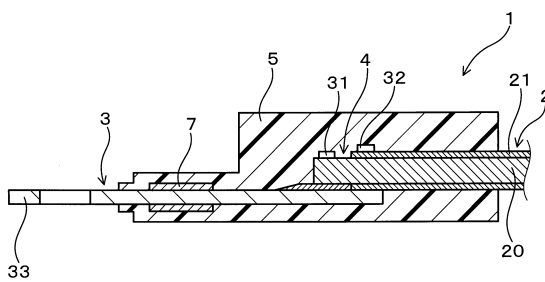
【図 3】

(図 3)



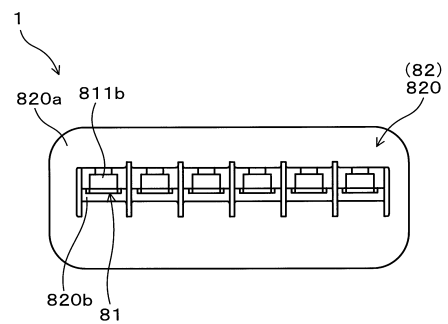
【図 2】

(図 2)



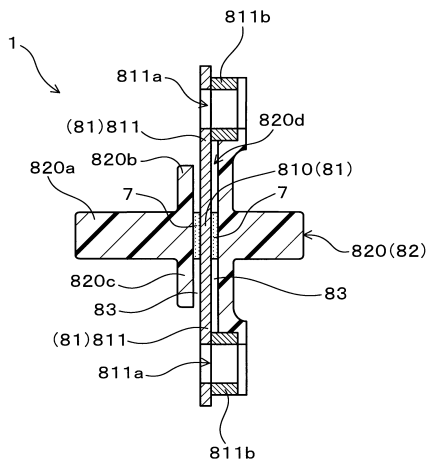
【図 4】

(図 4)



【図 5】

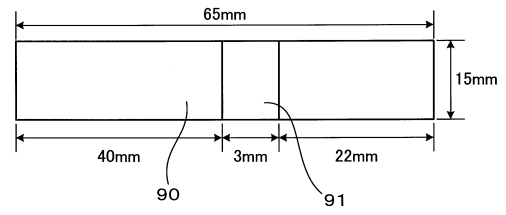
(図 5)



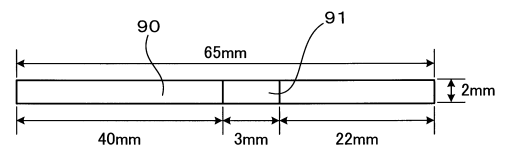
【図 6】

(図 6)

(a)



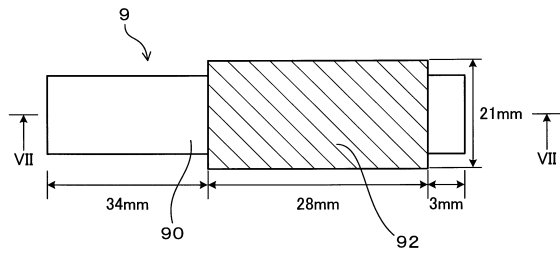
(b)



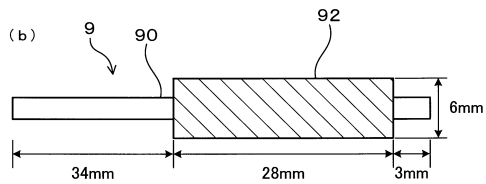
【図 7】

(図 7)

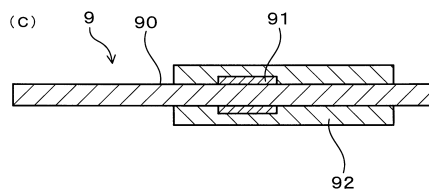
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(72)発明者 中村 哲也

三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内

(72)発明者 中嶋 一雄

三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開2008-255198(JP,A)

特公昭49-013215(JP,B1)

特開平06-166788(JP,A)

特開2011-057768(JP,A)

特開平04-209645(JP,A)

特開平01-252609(JP,A)

特開平08-259768(JP,A)

特開2006-257319(JP,A)

特開2009-035571(JP,A)

特開2004-269873(JP,A)

特開2006-226389(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K3/10-3/12、

F16J15/10、

H01R13/52、

C08G59/18、

C08K3/00-13/08、

C08L1/00-101/10