(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
2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/096222 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/06 (2006.01) *F02F 11/00* (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01) *F16J 15/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050135

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 6 日(06.01.2012)

(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 2011-003578 2011 年 1 月 12 日(12.01.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＮＯＫ株式会社 **(NOK CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目１２－１５ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島　好文 **(KOJIMA Yoshifumi)** [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目３－１　ＮＯＫ株式会社内 Kanagawa (JP). 横田　敦 **(YOKOTA Atsushi)** [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目３－１　ＮＯＫ株式会社内 Kanagawa (JP). 東良　敏弘 **(HIGASHIRA Toshihiro)** [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目３－１　ＮＯＫ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 ミルーム白金台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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

WO 2012/096222 A1

(54) **Title**: METAL-RUBBER LAMINATE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 金属ゴム積層素材

(57) **Abstract**: A metal-rubber laminate material comprising a metal plate and a rubber layer formed on the surface of the metal plate, wherein a solid lubricant layer comprising an isocyanate-group-containing urethane prepolymer, a synthetic wax having a softening point of 40-150°C, a fatty acid amide having a softening point of 60-170°C, graphite and optionally a fluororesin is formed on the rubber layer. When the metal-rubber laminate material has such a form that the metal plate and the rubber layer are bonded together through a primer layer and an adhesive layer in this order and the metal-rubber laminate material is used as a metal gasket in an internal combustion engine for an automotive engine or the like, excellent fretting resistance and the like can be achieved.

(57) 要約:　金属板表面に形成させたゴム層上に、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、軟化点が40～150℃の合成ワックス、軟化点が 60～170℃の脂肪酸アミド、黒鉛および必要に応じてさらにフッ素系樹脂を含有させた固体潤滑剤層を形成せしめた金属ゴム積層素材。それがプライマー層および接着剤層を順次介して金属板とゴム層とが被着された金属ゴム積層素材として、自動車エンジン等の内燃機関に金属ガスケットとして用いられたとき、耐フレッティング性などにすぐれた効果を発揮する。

明　細　書

発明の名称 ： 金属ゴム積層素材

技術分野

[0001] 本発明は、金属ゴム積層素材に関する。詳しくは、自動車エンジン等の内燃機関への使用に適した金属ガスケットとして有効に用いられる金属ゴム積層素材に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１に記載される如く、自動車エンジン等の内燃機関では、ボルトで締結されたフランジ合せ面において、振動や熱膨張などにより横ずれ(横方向フレッティング)や口開き(合せ面間距離の増大)によるフレッティングがくり返し発生し、フレッティング状態となる現象がみられる。この対策として、フランジ合せ面間に金属ガスケットを使用し、流体通路内を流れる流体をシールした場合には、フランジの合せ面と金属ガスケットのビード部との間、特にビード部の突部においてくり返し摩擦が生じ、金属ガスケットを構成する金属板に被着したゴム層が、それらの突部において早期に摩滅したり、剥離したりして、シール性が著しく低下するという不都合がみられる。

[0003] 上記特許文献１では、ビードを有する金属ガスケット用の複合素材において、ゴム層上に被着された固体潤滑剤層を、PTFE(9～40重量％)、カーボンブラック(1～10重量％)、ウレタン樹脂(35～57重量％)、シリコーン樹脂(5～40重量％)およびNBR(5重量％以下)またはグラファイト(3重量％以下)からなり、摩擦係数が0.15以下のものから形成させることが提案されている。

[0004] こうした提案以外にも、フレッティング摩耗(接触二面間に微小な相対運動が周期的にくり返されるときに生ずる表面損傷)の問題を解決するために、次のような各種の提案がなされている。

(a) 被着ゴム層の表面に無機粉体系の固体潤滑剤であるグラファイト、二硫化モリブデン等を塗布し、フレッティングにより発生する摩擦力を低下させる方法

[0005] この方法では、無機粉体系固体潤滑剤の摩擦力低減効果が低く、かつフランジ合せ面への固体潤滑剤のなじみ(転写)が発生する迄はその効果が望めず、それ故初期状態で高負荷のフレッティングが生じた場合には、被着ゴム層の摩滅が発生する。

[0006] (b) 被着ゴム層の表面に液状潤滑剤であるワックス、オイル、脂肪酸等を塗布し、フレッティングにより発生する摩擦力を低下させる方法

[0007] この方法では、液体潤滑剤は金属ガスケットの使用環境温度が厳しいと経年劣化を起こし、摩擦力の低減効果が失われ、またシールする液体の種類によっては、液状潤滑剤がその流体に溶出して失われ、その結果摩擦力が大きくなって、被着ゴム層の摩滅を招くことになる。

[0008] (c) 被着ゴム層の加硫度を高めたり、ゴム組成物中のカーボンブラックや他の充填剤成分の添加量を増やしたりして、被着ゴム層の硬度を高くして耐摩耗性を向上させる方法

[0009] この方法では、被着ゴム層の硬度を高くしているので、低面圧領域のシール性および粗い面でのシール性が低下し、金属ガスケット本来のシール機能が損なわれるようになる。

[0010] (d) 特許文献２～３に開示されているように、金属ガスケットの表裏両面の摩擦抵抗に差を設けて、金属ガスケットを挟む２つの合せ面のいずれかに対し、金属ガスケットを滑らせるようにする方法

[0011] この方法では、フレッティングによる被着ゴム層の摩滅がガスケットの片面のみで吸収されるため、シール性低下の度合いは軽減されるが、ゴム層の摩滅が無くなる訳ではないため、根本的な解決には至らず、またフレッティングが発生する側の面に高いシール性能が要求される部位(高面圧シール部位、燃料シール部位等)が存在する場合には、この方法は選択できないという問題がみられる。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第３８７５４８１号公報

特許文献2：実開平２－５９３６２号公報

特許文献3：実開平３－１２４０７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、金属板表面に形成させたゴム層上に固体潤滑剤層を形成せしめた金属ゴム積層素材において、それが自動車エンジン等の内燃機関に金属ガスケットとして用いられたとき、耐フレッティング性などにすぐれた効果を発揮するものを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] かかる本発明の目的は、金属板表面に形成させたゴム層上に、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、軟化点が40～150℃の合成ワックス、軟化点が60～170℃の脂肪酸アミド、黒鉛および必要に応じてさらにフッ素系樹脂を含有させた固体潤滑剤層を形成せしめた金属ゴム積層素材によって達成される。

発明の効果

[0015] 本発明に係る金属ゴム積層素材は、金属ガスケットとして用いられたとき、金属板表面に形成させた被着ゴム層の摩滅が発生するのを有効に防止することができ、またその使用環境温度が厳しい場合であっても、経年劣化で摩擦力の低減効果が失われるのを防止することができるばかりではなく、シール対象である流体によって潤滑剤が溶出して失われる事態を防止することができ、それ故に長期間にわたって常に安定したシール性を確保することができる。

[0016] さらに、本発明の金属ゴム積層素材によれば、被着ゴム層の硬度を特に高くしなくとも摩滅を防止し得ることから、低面圧領域でのシール性および粗い面でのシール性の低下がなく、そのため金属ガスケット本来のシール機能を有効に維持することができる。しかも、フレッティングによる被着ゴム層の摩滅をガスケットの両面で防止できることから、フレッティングが発生す

る側の面に高いシール性能が要求される部位、例えば高面圧シール部位や燃料シール部位等が存在する場合でも、その要求に十分対応することができる。

[0017] より具体的には、次のような効果が奏せられる。

(1) 固体潤滑剤であるコーティング剤の塗布性にすぐれている。

(2) 固体潤滑剤で表面処理したゴム同士のブロッキングがない。

(3) 表面処理したゴム層の表面は、低摩擦、低摺動となり、装着作業性にすぐれている。

(4) コーティング剤とゴムの官能基との間に化学的結合が多く形成され、その結果表面処理したゴムの耐久性や高温での非粘着性が発揮されることにより、金属との粘着性や固着性が少なく、高温時においても同様の効果がみられる。

(5) 上記ゴム層との化学的結合の結果として、低摩擦、低摺動といった性能に持続性があり、またゴムの摩耗を低減できる。

(6) 塗布厚みを、例えば5μm以下に薄くしても性能が十分に発揮され、塗布むらをなくして、低コストでの処理が可能である。

(7) このように塗布厚みを薄くしても、滑り性や非粘着性に劣るところがなく、柔軟性があり、その結果ゴムの物性が損なわれることがなく、特にシール部品の場合にはシール性にすぐれている。

(8) イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが含有されているので、黒鉛やフッ素系樹脂のゴム層との密着性が良く、脱落が少ない。

(9) 従来のフッ素系樹脂を含有する表面処理膜は硬く、シール部品ではシール性能の低下や圧縮・解放のくり返しによる皮膜のクラック発生や剥がれがみられたが、本発明のコーティング剤を用いて固体潤滑剤層を形成させた場合には、こうした問題点が解消される。

(10) 脂肪酸アミドの配合は、高温での潤滑性が高く、高温での耐摩擦摩耗特性がよいばかりではなく、皮膜の柔軟性にすぐれ、ゴム層との密着性を損なうことがない。

(11) 黒鉛、フッ素系樹脂は、200℃程度の高温でもその特性変化が少なく、これらの添加により、高温での粘着防止が保たれる。

発明を実施するための形態

[0018] 金属板表面に形成させたゴム層は、一般にはプライマー層および接着剤層を順次介して金属板と被着されることが好ましい。

[0019] 金属板としては、ステンレス鋼、軟鋼、亜鉛メッキ鋼、SPCC鋼、銅、マグネシウム、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト等の板状体が用いられ、金属ガスケット用途の場合には、一般にその厚さが約2mm以下のものが用いられる。これらの金属板は、一般に脱脂処理したものが用いられ、場合によって金属板表面をショットブラスト、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したものも用いられる。

[0020] プライマー層は、リン酸亜鉛皮膜、リン酸鉄皮膜、あまり好ましくはないが塗布型クロメート皮膜、あるいはバナジウム、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン、亜鉛、セリウム等の酸化物または酸化物以外の化合物等の無機系皮膜、シラン系、フェノール系、エポキシ系、ウレタン系等の有機系皮膜からなり、これらの皮膜は市販されている皮膜形成用薬液をそのまま使用することにより、プライマー層を形成させることができる。また、後記実施例では、γ-アミノプロピルトリエトキシシランとビニルトリエトキシシランとの共重合オリゴマーに有機金属化合物を水性メタノール溶液に溶解させた溶液が用いられている。

[0021] 接着剤層は、金属板表面のゴム層形成に用いられたゴムの種類に応じて、市販されているシラン系、フェノール系、エポキシ系、ウレタン系等の各種接着剤がそのまま用いられる。例えば、後記実施例ではニトリルゴム層が形成されているため、フェノール系接着剤である未加硫NBRにレゾール型フェノール樹脂および塩素化ポリエチレンを添加した有機溶媒溶液が用いられている。

[0022] 本発明に係るコーティング剤(固体潤滑剤)により処理可能なゴムとしては、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、エチレン-プロピレン(-

ジエン)共重合ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム等の各種合成ゴムおよび天然ゴムが挙げられる。これらの各種ゴムの内、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴムが好んで用いられる。ゴム層は、一般に約15～200μm、好ましくは約20～100μm程度の厚さで形成される。

[0023] ゴム層上には、固体潤滑剤としてのコーティング剤が約0.5～10μm、好ましくは約1～5μmの塗布厚みで塗布される。コーティング剤は、その全固形分中イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが約20～70重量%、好ましくは約30～60重量%、合成ワックスが10～50重量%、好ましくは約13～40重量%、脂肪酸アミドが約10～50重量%、好ましくは約13～40重量%、黒鉛が5～40重量%、好ましくは10～30重量%、フッ素系樹脂が0～50重量%、好ましくは約10～40重量%をそれぞれ占めるような割合で用いられる。これら各成分の合計量は、100重量%である。

[0024] イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、活性水素基を含有するポリオールに、活性水素基当量に対して1.1～5倍当量、好ましくは1.5～3倍当量のイソシアネートを反応させて得られ、その末端基としてイソシアネート基を有している。

[0025] 活性水素基を有するポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が用いられる。

[0026] ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とポリオールとの縮重合反応生成物であり、そのジカルボン酸としては例えばイソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の少くとも一種の芳香族、脂肪族または脂環状のジカルボン酸、これらの低級アルキルエステルまたはその酸無水物が用いられ、またそのポリオールとしては例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロ

パン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、水素化ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジオール等の少くとも一種が用いられる。あるいは、カプロラクトンの開環重合物等も用いられる。これらのポリエステルポリオールは、一般に数平均分子量Mnが約100～50,000、好ましくは約500～5,000のものが用いられる。

[0027] ポリエーテルポリオールは、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールにプロピレンオキサイド〔PO〕をさらに付加させポリエーテルジオール、ビスフェノールAにPOを付加したポリエーテルジオール、グリセリンにPOを付加したポリエーテルトリオール、エチレンジアミンの活性水素にPOを付加したテトラオール、ソルビトールまたはスクロースにPOを付加したポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリオールの末端水素基にエチレンオキサイドを付加し、高反応性化したポリエーテルジオール等の少くとも一種が用いられる。これらのポリエーテルポリオールは、一般に数平均分子量Mnが約100～50,000、好ましくは約500～5,000のものが用いられる。

[0028] ポリカーボネートポリオールは、ポリカーボネートジオールとトリオールおよび／またはテトラオールとを触媒の存在下で、窒素雰囲気中約150～240℃の温度で約5～15時間攪拌しながら加熱し、エステル交換反応させて得られるものであり、ポリカーボネートジオールとしては例えばポリカーボネートのエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールのヒドロキシンピバリン酸エステル、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2,3,5-トリメチルペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール等の誘導体が、トリオールとしては例えばトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の脂肪族トリオールが、テトラオールとし

ては例えばペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン等の脂肪族テトラオールがそれぞれ挙げられる。これらのポリカーボネートポリオールは、一般に数平均分子量Mnが約100～50,000、好ましくは約500～5,000のものが用いられる。

[0029] また、アクリルポリオールとしては、水酸基含有単量体とこれら以外のα,β-エチレン性不飽和単量体との共重合体が用いられ、その水酸基含有単量体としては例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルアルコールあるいはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸とエチレングリコール、エチレンオキサイド、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド等との反応生成物が挙げられ、また水酸基含有単量体以外のα,β-エチレン性不飽和単量体としては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートまたはこれらに対応するアルキルメタクリレート、スチレン系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート、エチレン等が挙げられる。これらのアクリルポリオールは、一般に数平均分子量Mnが約100～50,000、好ましくは約500～5,000のものが用いられる。

[0030] これらの各種活性水素基を有するポリオールは、いずれも市販品を用いることができる。

[0031] 活性水素基を有するポリオールと反応するイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4′-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート等の芳香族または脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のトリイソ

シアネート、さらにフェニルイソシアネート、パラクロルフェニルイソシアネート、オルソクロルフェニルイソシアネート、メタクロルフェニルイソシアネート、3,4-ジクロルフェニルイソシアネート、2,5-ジクロルフェニルイソシアネート、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の芳香族または脂肪族モノイソシアネートが挙げられる。これらの各種イソシアネートは、いずれも市販品を用いることができる。

[0032] 活性水素基を有するポリオールとイソシアネートとを反応させて得られたイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、固体潤滑剤を形成する固形分中、前記の如き割合で用いられる。ウレタンプレポリマーの割合がこれよりも少ないと、固体潤滑剤中の黒鉛やフッ素系樹脂の脱落が多くなって耐摩擦摩耗性が低下するようになり、またゴム層との密着性も低下するようになる。一方、これよりも多い割合で用いられると、ゴム層との密着性は良好であるが、滑り性が低下して耐摩擦摩耗特性が低下し、また粘着力も高くなる。

[0033] 合成ワックスとしては、軟化点(ISO 4625に対応するJIS K5601-2-2により測定)が約40～150℃、好ましくは約60～100℃のパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、各種変性ワックス等が挙げられ、一般には市販品がそのまま用いられる。

[0034] 合成ワックスにより、高温ではさらに潤滑するため、高温時における耐摩耗性は向上するが、合成ワックス量が前記割合よりも多く用いられると固体潤滑剤が高温で軟化し、粘着や皮膜強度の低下により、熱間耐摩耗性が低下するようになる。また、軟化点がこれよりも高いものを用いると、滑り性や非粘着性能が低下するようになり、一方これ以下の軟化点のものを用いると、ゴム層とコーティング剤との密着性や耐摩擦摩耗特性が低下するようになる。

[0035] 脂肪酸アミドとしては、軟化点(ISO 4625に対応するJIS K5601-2-2により

測定)が約60～170℃、好ましくは約70～120℃のものが用いられ、軟化点が低いもの程滑り性や潤滑性にすぐれてはいるが、常温ではベトツキが発生し、非粘着性が低下するようになる。一方、軟化点がこれ以上のものは、滑り性や潤滑性が損なわれるようになる。

[0036] かかる軟化点を有する脂肪酸アミドとしては、例えばオレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等のN-置換脂肪酸アミドやキシリレンビスステアリン酸アミド等のN-置換芳香族系アミドが挙げられる。

[0037] これらの脂肪酸アミドは、固体潤滑剤を構成するコーティング剤固形分中、前記の如き割合で用いられ、これを用いない場合には、後記比較例６の結果に示されるように、各測定項目のいずれにも劣った値しか得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、高温で粘着試験を行ったとき、ゴムとの密着性が劣り、相手材へ転写するようになる。

[0038] 黒鉛としては、リン状黒鉛、土壌黒鉛、人造黒鉛等が用いられる。黒鉛は、コーティング剤固形分中、前記の如き割合で用いられ、規定された範囲外で用いられると、ワックスの場合と同様の挙動となり、すなわちこれよりも多く用いられると、ゴム層との密着性が低下し、耐摩擦摩耗特性が低下するようになり、一方これよりも少ない割合で用いられると、ゴム層との密着性は良好となるが、滑り性や粘着力が高くなるようになる。

[0039] 以上の各成分からなる固体潤滑剤中には、フッ素系樹脂を約50重量％以下、好ましくは約10～40重量％の割合で添加することが好ましい。フッ素系樹脂の添加は、滑り性や非粘着性の点で、固体潤滑剤の作用をさらに有効ならしめる。ただし、これよりも多い割合で用いられると、ゴム層との密着性、耐摩擦摩耗特性、シール性が損なわれるようになり、また皮膜の柔軟性が失われ、硬化塗膜にひび割れが発生し、外観を損ねるようになる。

[0040] フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕、テトラフ

ルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂としては、塊状重合法、けん濁重合法、溶液重合法、乳化重合法などで得られたフッ素系樹脂を粒子径0.1～10μm程度に分級したものや、けん濁重合法、溶液重合法、乳化重合法などで得られた分散液をせん断攪拌などにより、0.1～10μm程度に微粒子分散させたもの、あるいはこれらの重合法で得られたものを凝析・乾燥後、乾式粉砕や冷却粉砕により、10μm以下に微粒子化したものなどが用いられる。0.1～10μmに設定される粒子径において、粒子径がより小さい場合には、塗布厚みを小さく出来るメリットがあるが、塗布表面の凹凸が小さくなることにより接触面積が小さくなり、低面圧では摩耗係数が大きくなる傾向があり、一方粒子径がより大きい場合には、塗布厚みが大きくなり、塗布の際のコストがかかるが、凹凸が大きくなり、低面圧では相手材との接触面積が小さくなり、摩擦係数が下がるようになる。したがって、粒子径は使用要求によって適宜調整され、好ましくは0.5～5μm程度のもの用いられる。

[0041] 固体潤滑剤各成分は、有機溶媒や水の溶液あるいは分散液として調製され、コーティング液を形成させる。コーティング液の濃度は、塗布厚み、塗布方法などによって適宜選択されるが、好ましくは固形分中濃度約2～50重量％の有機溶媒分散液として調製される。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジプロピルケトン、シクロヘキサノン、ホロン、シクロヘキサノン、イソホロン、エチルセルソルブ、メチルセルソルブ等の炭化水素系、エステル系、ケトン系の有機溶媒が用いられる。

[0042] ゴム層への塗布方法は、浸漬、スプレー、ロールコータ、フローコータ等任意の方法で行うことができ、塗布後ゴム層を形成するゴムの種類に応じて、皮膜の硬化や密着性の確保が十分に行われる加熱条件下、すなわち約150～250℃で約1分間乃至24時間程度加熱処理される。

[0043] 加熱処理後の固体潤滑剤層の厚さは、通常約1～10μm、好ましくは約2～5μmに設定される。塗布厚みがこれよりも小さい場合には、すべてのゴム層表面を被覆することができず、滑り性や非粘着性が損なわれることがある。一方、塗布厚みがこれよりも大きいと、塗布膜表面の剛性が高くなり、シール性や柔軟性が損なわれるようになる。

実施例

[0044] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0045] 実施例1

ステンレス鋼板(日新製鋼製品SUS301、厚さ0.2mm)をシラン系プライマーおよびフェノール樹脂系接着剤で順次処理した後、ニトリルゴム組成物をトルエン／メチルエチルケトン(重量比90/10)混合溶媒に固形分濃度が25重量%になるように調整した溶液を乾燥後厚さが20μmの厚さになるように塗布し、180℃で6分間プレス加硫した。その加硫層上に、固形分濃度が6.2重量%のコーティング剤を浸漬塗布した後、200℃で2分間加熱処理して、厚さ5μmの粘着防止層を形成させた。

[0046] シラン系プライマー：攪拌機、加熱ジャケットおよび滴下ロートを備えた三口フラスコに、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン40部(重量、以下同じ)および水20部を仕込み、pHが4～5になる迄酢酸を加えてpHを調整し、数分間攪拌した後、攪拌を続けながらビニルトリエトキシシラン40部を滴下ロートから徐々に滴下し、滴下終了後約60℃で5時間加熱還流を行い、室温迄冷却して共重合オリゴマーを得た。この共重合オリゴマー2.5部、チタンテトラ(アセチルアセトネート)1.0部、メタノール86.5部および水10.0部を混合し、数分間攪拌することにより、シラン系プライマーを得た。

[0047] フェノール樹脂系接着剤：未加硫NBR(JSR製品N-237、中高ニトリル)2部をメチルエチルケトン90部に添加した後、レゾール型フェノール樹脂(ロードファーイースト製品ケムロックTS 1677-13)5部および塩素化ポリエチレン(日本製紙ケミカル製品スパークロン、塩素含有量45重量%)3部を添加し、これらのメチルエチルケトン溶液よりなるフェノール樹脂系接着剤を得た。

[0048] ニトリルゴム組成物：

NBR(JSR製品N-235S、CN含量36%)	100部
SRFカーボンブラック	80部
ホワイトカーボン(日本シリカ製品ニップシールLP)	40部
酸化亜鉛	5部
ステアリン酸	2部
老化防止剤(大内新興化学製品Nocrac224)	2部
(N-イソプロピル-N′-フェニル-p-フェニレンジアミン)	2部
トリアリルイソシアヌレート	
1,3-ビス(第3ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン	7.5部

[0049] コーティング剤：

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーA	44.5部(60重量%)
(ポリプロピレングリコール100部およびバイエル社製品	
イソシアネートデスモジュールRE 3部より調製)	
パラフィンワックス(精工化学製品、融点80℃、	73部(14.75重量%)
トルエン85重量%を含有した粒子径2μm以下の分散液)	
オレイン酸アミド(日本化成製品ダイヤミッドO-200、	73部(14.75重量%)
軟化点75℃、トルエン85重量%を含有した粒子径2μm以下の	
分散液)	
黒鉛(日電カーボン製品C-1)	7.8部(10.5重量%)
トルエン	791部
(合計)	989.3部(100重量%)

[0050] ステンレス鋼板上に、シラン系プライマー層、フェノール樹脂系接着剤層および加硫ニトリルゴム層を介して、コーティング剤層(塗布厚み3μm)を形成させた金属ゴム複合素材について、次の各項目の測定を行った。

動摩擦係数：ISO 8295に対応するJIS K7125、B8147準拠

新東科学製表面試験機を用いて、相手材硬質クロム鋼球摩擦子(直径10nm)、移動速度50mm／分、荷重50gの条件下で

測定

Al板との高温粘着試験：金属ゴム複合素材(60×25mm)のコーティング剤層側とAl板(60×25mm)とを、貼り合せ面積25×25mm、温度200℃、時間72時間、圧力200kgf／cm^2(19.6MPa)の条件下で圧着し、室温条件下で引張せん断接着強さ(ISO 4587に対応するJIS K6850準拠)を測定し、表面粘着力とした

フレッティング試験：ISO 8295に対応するJIS K7125、P8147準拠
新東科学製表面試験機を用いて、相手材硬質クロム鋼球摩擦子(直径10nm)、移動速度400mm／分、往復動移動幅30mm、荷重5kg(室温条件下)または2.5kg(150℃)の条件下で摩擦摩耗評価を行い、ゴム層が摩滅して接着剤層が露出する迄の回数を測定

[0051] 実施例２

実施例１において、パラフィンワックスの代りに、ポリエチレンワックス(三井化学製品融点110℃、トルエン85重量％を含有した粒子径2μm以下の分散液)が同量(73部)用いられた。

[0052] 実施例３

実施例２において、さらにポリテトラフルオロエチレン微粉末(粒子径1μm、トルエン85重量％含量)が120部用いられ、また黒鉛量が10g部に、トルエン量が939部、合計量が1259.5部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0053] 実施例４

実施例２において、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーAの代りに、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーB(大日本インキ化学工業製品D6-439であるポリエステルポリオール樹脂100部および同社製品イソシアネートDN980 60部より調製)が同量(44.5部)用いられた。

[0054] 実施例５

実施例２において、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーAの代りに

、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーC(綜研化学製品UMB-2005であるアクリルポリオール樹脂100部およびイソシアネートデスモジュールRE 6部より調製)が同量(44.5部)用いられた。

[0055] 以上の各実施例で得られた結果は、トルエンを除くコーティング剤各固形分量(単位：部)およびその百分率(重量%としてカッコ内に示される)と共に、次の表1に示される。なお、各コーティング剤中の固形分濃度は、いずれも7.5重量%である。

表1(実施例)

	1	2	3	4	5
〔コーティング剤成分〕					
ウレタンプレポリマー	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
	(60.0)	(60.0)	(47.1)	(60.0)	(60.0)
ワックス	10.95	10.95	10.95	10.95	10.95
	(14.75)	(14.75)	(11.5)	(14.75)	(14.75)
脂肪酸アミド	10.95	10.95	10.95	10.95	10.95
	(14.75)	(14.75)	(11.5)	(14.75)	(14.75)
黒鉛	7.8	7.8	10	7.8	7.8
	(10.5)	(10.5)	(10.6)	(10.5)	(10.5)
PTFE微粉末	—	—	18	—	—
	(0)	(0)	(19.1)	(0)	(0)
合計量	74.2	74.2	94.4	74.2	74.2
	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
〔測定結果〕					
動摩擦 (-)	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4
Al板高温粘度 (kgf)	2	10	<0.1	20	30
フレッティング試験					
室温、5kg (回)	350	400	150	300	200
150℃、2.5kg (回)	150	250	600	120	100

[0056] 比較例１

実施例１において、オレイン酸アミドおよび黒鉛が用いられず、パラフィンワックス量が198部に、トルエン量が747部に、合計量が989.5部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0057] 比較例２

比較例１において、パラフィンワックスの代りに、同量(198部)のポリエチレンワックスが用いられた。

[0058] 比較例３

比較例１において、パラフィンワックスの代りに、同量(198部)のオレイン酸アミドが用いられた。

[0059] 比較例４

比較例１において、パラフィンワックスの代りに、同量(198部)のポリテトラフルオロエチレン微粉末量が用いられた。

[0060] 比較例５

比較例２において、ポリエチレンワックス198部の代りに、ポリエチレンワックスおよびオレイン酸アミドがそれぞれ99部用いられた。

[0061] 比較例６

比較例１において、パラフィンワックスの代りに黒鉛29.7部が用いられ、またトルエン量が915部に、合計量が989.2部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0062] 以上の各比較例で得られた結果は、トルエンを除くコーティング剤各固形分量(単位：部)およびその百分率(重量％としてカッコ内に示される)と共に、次の表２に示される。なお、各コーティング剤中の固形分濃度は、いずれも7.5重量％である。

表２（比較例）

	1	2	3	4	5	6
〔コーティング剤成分〕						
ウレタンプレポリマー	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
	(60.0)	(60.0)	(60.0)	(60.0)	(60.0)	(60.0)
合成ワックス	29.7	29.7	—	—	14.85	—
	(40.0)	(40.0)	(0)	(0)	(20.0)	(0)
脂肪酸アミド	—	—	29.7	—	14.85	—
	(0)	(0)	(40.0)	(0)	(20.0)	(0)
黒鉛	—	—	—	—	—	29.7
	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(40.0)
PTFE微粉末	—	—	—	29.7	—	—
	(0)	(0)	(0)	(40.0)	(0)	(0)
合計量	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2	74.2
	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
〔測定結果〕						
動摩擦 (-)	0.2	0.5	0.2	0.1	0.3	0.4
Al板高温粘度 (kgf)	200	300	100	70	200	60
フレッティング試験						
室温、5kg (回)	100	200	150	300	200	80
150℃、2.5kg (回)	40	120	80	80	100	20

請求の範囲

[請求項1] 金属板表面に形成させたゴム層上に、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、軟化点が40～150℃の合成ワックス、軟化点が60～170℃の脂肪酸アミドおよび黒鉛を含有する固体潤滑剤層を形成せしめた金属ゴム積層素材。

[請求項2] さらにフッ素系樹脂を含有させた固体潤滑剤層を形成させた請求項１記載の金属ゴム積層素材。

[請求項3] 粒子径が0.5～5μmのフッ素系樹脂が用いられた請求項２記載の金属ゴム積層素材。

[請求項4] イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー20～70重量%、合成ワックス10～50重量%、脂肪酸アミド10～50重量%、黒鉛5～40重量%およびフッ素系樹脂0～50重量%よりなり、以上の各成分の合計量が100重量%である固体潤滑剤の層が形成された請求項１または２記載の金属ゴム積層素材。

[請求項5] プライマー層および接着剤層を順次介して金属板とゴム層とが被着された請求項１または２記載の金属ゴム積層素材。

[請求項6] 金属ガスケットとして用いられる請求項５記載の金属ゴム積層素材。

[請求項7] 金属ガスケットとして内燃機関に用いられる請求項６記載の金属ゴム積層素材。

[請求項8] 金属ガスケットとして自動車エンジンの内燃機関に用いられる請求項７記載の金属ゴム積層素材。

[請求項9] 請求項８記載の金属ゴム積層素材よりなる自動車エンジン内燃機関用金属ガスケット。

補正された請求の範囲
[2012年5月10日(10.05.2012)国際事務局受理]

[請求項1] （補正後）金属板表面に形成させたゴム層上に、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー20～70重量%、軟化点が40～150℃の合成ワックス10～50重量%、軟化点が60～170℃の脂肪酸アミド10～50重量%、黒鉛5～40重量%およびフッ素系樹脂0～50重量%よりなり、以上の各成分の合計量が100重量%である固体潤滑剤の層が形成された金属ゴム積層素材。

[請求項2] （削除）

[請求項3] （補正後）粒子径が0.5～5μmのフッ素系樹脂が用いられた請求項１記載の金属ゴム積層素材。

[請求項4] （削除）

[請求項5] （補正後）プライマー層および接着剤層を順次介して金属板とゴム層とが被着された請求項１記載の金属ゴム積層素材。

[請求項6] 金属ガスケットとして用いられる請求項５記載の金属ゴム積層素材。

[請求項7] 金属ガスケットとして内燃機関に用いられる請求項６記載の金属ゴム積層素材。

[請求項8] 金属ガスケットとして自動車エンジンの内燃機関に用いられる請求項７記載の金属ゴム積層素材。

[請求項9] 請求項８記載の金属ゴム積層素材よりなる自動車エンジン内燃機関用金属ガスケット。

条約第１９条（１）に基づく説明書

国際調査報告書で新規性、進歩性ありと判断された請求項４に限定する補正を行いました。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B15/06(2006.01)i, *B32B25/08*(2006.01)i, *F02F11/00*(2006.01)i, *F16J15/12*(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)
B32B1/00-43/00, F02F5/00, F02F11/00, F16J15/00-15/14

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-260809 A (NOK Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), claim 1; paragraphs [0001] to [0005], [0007], [0009] to [0011], [0028] to [0036]; examples & EP 2135903 A1 claim 1; paragraphs [0001] to [0003], [0005], [0009] to [0011], [0028] to [0036]; examples	1,5-9 2,3 4
Y	JP 2003-213122 A (NOK Corp.), 30 July 2003 (30.07.2003), claim 1; paragraphs [0001], [0005], [0006], [0012] to [0014]; examples (Family: none)	2,3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 April, 2012 (02.04.12)	17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/050135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-130480 A (Honda Motor Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), claim 1; paragraphs [0001], [0014] to [0029] & US 2002/0127411 A1 claim 1; paragraphs [0002], [0025] to [0047]	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５０１３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/06(2006.01)i, B32B25/08(2006.01)i, F02F11/00(2006.01)i, F16J15/12(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, F02F5/00, F02F11/00, F16J15/00-15/14

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

WPI

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
Ｘ	JP 2008-260809 A（ＮＯＫ株式会社）2008.10.30,	１，５－９
Ｙ	【請求項１】、【０００１】－【０００５】、【０００７】、【０００９】－【００１１】、【００２８】－【００３６】、【実施例】	２，３
Ａ	& EP 2135903 A1, Claim 1, [0001]-[0003], [0005], [0009]-[0011] [0028]-[0036], [EXAMPLES]	４

☑　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 ０２．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 １７．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　４７７３ 長谷川　大輔 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
Ｙ	JP 2003-213122 A（エヌオーケー株式会社）2003.07.30, 【請求項１】、【０００１】、【０００５】、【０００６】、【００１２】－【００１４】、【実施例】 (ファミリーなし)	２，３
Ａ	JP 2002-130480 A（本田技研工業株式会社）2002.05.09, 【請求項１】、【０００１】、【００１４】－【００２９】 & US 2002/0127411 A1, Claim 1, [0002], [0025]-[0047]	１－９