

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3669973号

(P3669973)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

F 0 2 F 11/00

F 0 2 F 11/00

N

B 3 2 B 15/06

B 3 2 B 15/06

Z

C 0 8 G 77/20

C 0 8 G 77/20

C 0 8 G 77/26

C 0 8 G 77/26

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

D

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-168356 (P2002-168356)

(22) 出願日 平成14年6月10日(2002.6.10)

(65) 公開番号 特開2004-11576 (P2004-11576A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

審査請求日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(73) 特許権者 000004385

N O K 株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(73) 特許権者 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

(74) 代理人 100114351

弁理士 吉田 和子

(72) 発明者 深澤 清文

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ

オーケー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジン用シリンダヘッドガスケット素材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗布型クロメート処理を施さないステンレス鋼板上に、有機チタン化合物および第4級アンモニウム塩化合物を含有するシラン系下塗り剤、フェノール樹脂系上塗り剤およびニトリルゴムを順次積層してなるエンジン用シリンダヘッドガスケット素材。

【請求項2】

シラン系下塗り剤がオルガノアルコキシシランの加水分解縮合物である請求項1記載のエンジン用シリンダヘッドガスケット素材。

【請求項3】

オルガノアルコキシシランの加水分解縮合物が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共重合オリゴマーである請求項2記載のエンジン用シリンダヘッドガスケット素材。

【請求項4】

エンジン冷却用の不凍液に接触する用途に用いられる請求項1記載のエンジン用シリンダヘッドガスケット素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エンジン用シリンダヘッドガスケット素材に関する。更に詳しくは、エンジン冷却用の不凍液に対してすぐれた耐性を示すシリンダヘッドガスケット素材に関する。

10

20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

耐LLC（ロングライフクーラント）性が必要とされるエンジン用シリンダヘッドガスケット素材の金属材料としては、主にステンレス鋼が用いられているが、ステンレス鋼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性が悪く、このゴム金属積層板についてLLC浸せき試験を実施すると、接着剥離を生ずるようになる。

【 0 0 0 3 】

このための対策として、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が施され、LLCに対する耐性を向上させることが行われている。しかしながら、塗布型クロメート処理では、Cr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。

10

【 0 0 0 4 】

本出願人は先に、ゴム金属積層ガスケット素材を製造するに際し、金属とゴムとの接着剤としてアルコキシシランをベースとする種々の加硫接着剤組成物を提案しており（特開平7-34054号公報、同7-216309号公報、同8-209102号公報、同9-3432号公報、同9-40916号公報、同9-132758号公報、同10-7990号公報、同10-8021号公報、同11-1672号公報、特開2001-226642号公報）、これらの加硫接着剤組成物は、予め化学的または物理的表面処理している金属表面との接着に特に適しているが、無処理の金属表面に適用した場合には、例えば塗布型クロメート処理を施したステンレス鋼の場合程の密着性を得ることはできない。

【 0 0 0 5 】

20

また、本出願人は、ゴム金属積層ガスケット素材として、複合型クロメート処理金属板上にフェノール樹脂含有接着剤を介してニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムを積層させたゴム金属積層ガスケット素材を提案している（特開平11-58597号公報、特開2000-6308号公報、同2000-141537号公報）。これらの発明で使用されているフェノール樹脂含有接着剤においても、無処理のステンレス鋼板に適用した場合には、例えば塗布型クロメート処理を施したステンレス鋼の場合程の密着性を得ることはできず、十分な耐液性が示されない。

【 0 0 0 6 】

さらに、フェノール系樹脂をベースとする各種加硫接着剤用下塗り剤も市販されているが、ステンレス鋼との接着においては、十分なる接着性、耐水性を示さない。

30

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ステンレス鋼等の金属とゴムとの複合体よりなるエンジン用シリンダヘッドガスケット素材を形成させるに際し、有害な塗布型クロメート処理などを金属に施さずとも、耐水接着性にすぐれたエンジン用シリンダヘッドガスケット素材を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、塗布型クロメート処理を施さないステンレス鋼板上に有機チタン化合物および第4級アンモニウム塩化合物を含有するシラン系下塗り剤、フェノール樹脂系上塗り接着剤およびニトリルゴムを順次積層したエンジン用シリンダヘッドガスケット素材によって達成される。

40

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

ステンレス鋼板としては、SUS304、SUS301、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。

【 0 0 1 0 】

これらのステンレス鋼板は、塗布型クロメート処理が施されず、鋼板上にはまずシラン系下塗り剤が塗布される。シラン系下塗り剤としては、オルガノアルコキシシランの加水分解縮合物が用いられる。ここで、オルガノアルコキシシランは一般式 $R^1Si(OR)_3$ で表わ

50

され、Rはメチル基、エチル基等の低級アルキル基であり、R'はメチル基、エチル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3-メルカプトプロピル基等である。

【0011】

オルガノアルコキシシランの加水分解縮合反応は、加水分解用の水を存在させながら、ギ酸等の酸触媒の存在下に約40～80 程度に加熱することによって行われる。また、かかる加水分解縮合物として、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共重合オリゴマーが好んで用いられる。共重合オリゴマーの一方の成分であるアミノ基含有アルコキシシランとしては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が用いられる。他の成分であるビニル基含有アルコキシシランとしては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が用いられる。

10

【0012】

オリゴマー化反応に際しては、アミノ基含有アルコキシシラン100重量部に対して、ビニル基含有アルコキシシラン25～400重量部、好ましくは50～150重量部および加水分解用の水20～150重量部が用いられる。ビニル基含有アルコキシシランをこれより多い割合で用いると、上塗り剤またはゴムとの相溶性が悪くなって接着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ると、耐水性が低下するようになる。

20

【0013】

オリゴマー化反応は、これらを蒸留装置および攪拌機を有する反応器内に仕込み、約60で約1時間攪拌する。その後、酸、例えばギ酸や酢酸をアミノ基含有アルコキシシラン1モルに対し約1～2モルを1時間以内に添加する。この際の温度は約65 に保たれる。さらに1～5時間攪拌し、反応を進行させると同時に、加水分解によって生成したアルコールを減圧下で蒸留する。蒸留水が水しか存在しなくなった時点で蒸留を終了させ、その後シラン濃度が30～80重量%になるように希釈して調節することにより、目的とする共重合オリゴマーが得られる。この共重合オリゴマーは、メタノール、エタノール等のアルコール系有機溶媒に可溶な程度のオリゴマーである。また、すでに共重合オリゴマーとして市販されているものをそのまま用いることもできる。

30

【0014】

なお、アミノ/ビニル基含有アルコキシシラン共重合オリゴマーをステンレス鋼等の金属とフッ素ゴムとの接合に用いることは、本出願人によって提案されているが(WO 02/24826)、そこでは共重合オリゴマーが加硫接着剤として用いられており、一方本発明では加硫接着用プライマーとして用いられ、別に加硫接着剤を必要としている。

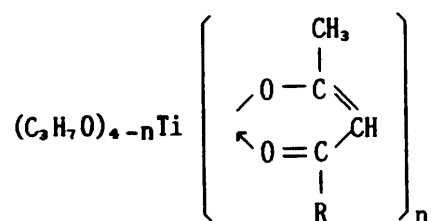
【0015】

これらのシラン系下塗り剤中には、シラン系下塗り剤100重量部当たり約5～50重量部、好ましくは約10～30重量部の有機チタン化合物および約0.5～10重量部、好ましくは約1～5重量部の第4級アンモニウム塩化合物が添加して用いられる。有機チタン化合物および第4級アンモニウム塩が、これよりも少ない割合で用いられると耐LLC性を改善することができず、一方これよりも多い割合で用いられると上塗り剤やゴムとの相溶性が悪くなって、接着性が低下するようになる。

40

【0016】

有機チタン化合物としては、一般式



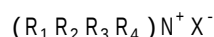
R : CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅ など

n : 0 ~ 4 の整数

で表されたものが用いられ、具体的には例えばテトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、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が用いられる。

【0017】

また、第4級アンモニウム塩化合物としては、一般式



R₁, R₂, R₃, R₄ : 炭素数1~25のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内2~3個がNと共に複素環を形成することができる

X⁻ : Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, RCOO⁻, OH⁻, ROSO₂⁻,

CO₃⁻

等のアニオン

で表され、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラn-ブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、5-ベンジル-1,5-ジアザピシクロ〔4,3,0〕-5-ノネニウムクロライド等が挙げられ、他にも特開2000-198882号公報などに記載されているようなものも用いられる。

【0018】

以上の各成分を必須成分とするシラン系下塗り剤は、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媒またはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒と水との混合溶剤の約0.2~3重量%濃度の溶液として調製され、用いられる。有機溶媒と水とは、前者が約100~80重量%、また後者が約0~20重量%となるような割合で混合して用いられる。水を併用した場合には、加水分解縮合物のさらなる高分子量が進み、強じんな被膜を形成させることができる。

【0020】

シラン系下塗り剤は、ステンレス鋼板上に浸せき、噴霧、はけ塗り、ロールコートなどの方法によって約0.1~10μmの膜厚で塗布され、室温下で乾燥した後、約100~250℃で約1~20分間程度焼付処理される。

【0021】

ステンレス鋼板上に塗布されたシラン系下塗り剤上には、一般に市販品のフェノール樹脂系上塗り剤が加硫接着剤として塗布される。市販品としては、東洋化学研究所製品メタロックN31、ロームアンドハース社製品シクソン715、ロードファーイースト社製品ケムロックTS1677-13等が挙げられる。上塗り剤についても、下塗り剤の場合と同様の塗布方法、塗布温度、塗布時間が適用され、膜厚約1~15μmの上塗り剤層を形成させる。

【0022】

このようにして形成された接着剤層上には、未加硫のニトリルゴムコンパウンドが約5~120μm程度の厚さの片面加硫物層を形成せしめるように、ニトリルゴムコンパウンドの有機溶媒溶液として塗布される。塗布されたゴム層は、室温乃至約100℃の温度で約1~15分

10

20

30

40

50

間程度乾燥し、有機溶媒として用いられたメチルエチルケトン、トルエン、キシレンまたはこれらの混合溶媒などを揮発させた後、約150～230 で約0.5～30分間加熱加硫し、必要に応じて加圧して加硫することも行われる。加硫されたニトリルゴム層は、ガスケットとしての用途上、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、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。

【0023】

NBRまたは水素化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。

【0024】

(配合例I)

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-m-フェニレンジマレイミド	1	"	

【0025】

(配合例II)

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OT)	5	"	

【0026】

【発明の効果】

本発明にかかるエンジン用シリンダヘッドガスケット素材は、ステンレス鋼板、有機チタン化合物および第4級アンモニウム塩化合物を含有するシラン系下塗り剤、フェノール樹脂系上塗り剤およびニトリルゴムパウンドよりなる積層構造を有し、シラン系下塗り剤、好ましくはオルガノアルコキシシランの加水分解縮合物、さらに好ましくはアミノ/ビニル基含有アルコキシシラン共重合オリゴマーを用いることにより、塗布型クロメート処理が施されないステンレス鋼板を用いた場合にも、加熱されたLLC液に対してすぐれた耐久耐液性を示す。

【0027】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

参考例

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

10

20

30

40

50

熱還流を行い、室温迄冷却して共重合オリゴマーを得た。

【 0 0 2 8 】

実施例 1

表面ダル仕上げSUS301鋼板（厚さ0.2mm）の表面をアルカリ脱脂した後、

上記共重合オリゴマー 100部

テトライソプロポキシチタン 12部

テトラメチルアンモニウムアセテート 2部

メタノール 2950部

水 80部

よりなるシラン系下塗り剤を塗布し、室温で乾燥させた後、220 で5分間の焼付処理を行った。 10

【 0 0 2 9 】

冷却後、

フェノール樹脂系上塗り接着剤 12部

（東洋化学研究所製品メタロックN-31）

ヘキサメチレンテトラミン含有硬化剤（同社製品ヘキサ-B） 0.4部

メチルエチルケトン 77.6部

メタノール 10部

よりなる上塗り接着剤を塗布し、室温で乾燥させた後、210 で5分間の焼付処理を行った。 20

【 0 0 3 0 】

この接着剤層に、

ニトリルゴムコンパウンド（前記配合例I） 25部

メチルエチルケトン 7.5部

トルエン 67.5部

よりなるゴム溶液（固形分濃度25重量%）を塗布し、60 で15分間の乾燥を行い、片面厚さ20 μ mの未加硫ゴム層を形成させた後、180 、60kgf/cm²、10分間の条件下で加圧加硫を行って、ゴム金属積層ガasket素材を得た。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

実施例1の下塗り剤において、テトライソプロポキシチタンの代りに同量のテトラ-n-ブトキシチタンが用いられた。 30

【 0 0 3 2 】

実施例 3

実施例1の上塗り接着剤の代りに

ロームアンドハース社製品シクソン715-A 12部

ヘキサメチレンテトラミン含有硬化剤 0.4部

（同社製品シクソン715-B）

メチルエチルケトン 77.6部

メタノール 10部 40

よりなる上塗り接着剤が用いられた。

【 0 0 3 3 】

実施例 4

実施例1のゴム溶液において、配合例Iの代りに配合例IIのニトリルゴムコンパウンドが用いられた。

【 0 0 3 4 】

比較例 1

実施例1において、シラン系下塗り剤が用いられなかった。

【 0 0 3 5 】

比較例 2

実施例1において、上塗り接着剤が用いられなかった。

【0036】

比較例3

実施例4のシラン系下塗り剤において、テトラメチルアンモニウムアセテートが用いられなかった。

【0037】

比較例4

実施例1のシラン系下塗り剤において、テトライソプロポキシチタンが用いられなかった。

【0038】

比較例5

実施例1のシラン系下塗り剤の代りに

シラン系下塗り剤

20部

(ロードファースト社製品ケムロックAP-133)

メタノール

70部

水

10部

よりなる下塗り剤が用いられた。

【0039】

以上の各実施例および比較例で得られたガスケット素材について、初期および120 のLLC (制研化学製品L004NA) に70時間、140時間、280時間および500時間浸せき後のゴバン目
テープ試験(JIS K-5400 8.5.2項の方法による)を行い、次の表に示されるような結果を得た。

表

試験条件	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
初期	10	10	10	10	10	10	10	10	10
LLC浸せき									
70時間	10	10	10	10	6	8	8	6	4
140時間	10	10	10	10	2	4	8	4	2
280時間	10	10	10	10	2	2	4	2	2
500時間	8	8	8	8	0	0	2	0	0

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	
C 0 9 D 161/06	C 0 9 D 161/06	
C 0 9 D 183/00	C 0 9 D 183/00	
C 0 9 D 183/04	C 0 9 D 183/04	
C 0 9 D 183/07	C 0 9 D 183/07	
C 0 9 D 183/08	C 0 9 D 183/08	
F 1 6 J 15/08	F 1 6 J 15/08	Q

(72)発明者 貝瀬 友宏
神奈川県藤沢市辻堂新町4 - 3 - 1 エヌオーケー株式会社内

(72)発明者 西谷 要介
茨城県つくば市和台2 5 エヌオーケー株式会社内

(72)発明者 金山 道博
福島県二本松市宮戸3 0 エヌオーケー株式会社内

(72)発明者 村上 康則
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 桂井 隆
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 小林 正和

(56)参考文献 国際公開第00/060016 (WO, A1)
特開平11-077890 (JP, A)
特開平11-005945 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

F02F 1/00-11/00
F16J 15/08
B32B 15/06
C08G 77/20-77/26
C09D 5/00
C09D 161/06
C09D 183/00-183/08