

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5141548号
(P5141548)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl.		F I			
CO8L	9/02	(2006.01)	CO8L	9/02	
CO8K	5/10	(2006.01)	CO8K	5/10	
CO8K	5/14	(2006.01)	CO8K	5/14	
F16J	15/10	(2006.01)	F16J	15/10	Y
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K	3/04	

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-500426 (P2008-500426)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月26日(2007.1.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/051236
 (87) 国際公開番号 W02007/094158
 (87) 国際公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)
 審査請求日 平成20年6月10日(2008.6.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-40274 (P2006-40274)
 (32) 優先日 平成18年2月17日(2006.2.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004385
 NOK株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15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 森谷 洋一
 日本国神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1
 NOK株式会社内

審査官 川上 智昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化NBR組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリロニトリル含量が25~44重量%でかつヨウ素価が32~65の水素化NBRまたは水素化NBR同士のブレンド物100重量部、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート2~23重量部および有機過酸化物0.5~10重量部を含有してなる、エンジンのインテークマニホールド用ガスケットの成形材料として用いられる水素化NBR組成物。

【請求項2】

アクリロニトリル含量が30~40重量%でかつヨウ素価が40~60の水素化NBRまたは水素化NBR同士のブレンド物100重量部、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート7~17重量部および有機過酸化物4~8重量部を含有してなる請求項1記載の水素化NBR組成物。

【請求項3】

さらに、20~150重量部のカーボンブラック、ホワイトカーボンまたはこれら両者を含有せしめた請求項1または2記載の水素化NBR組成物。

【請求項4】

ホワイトカーボンと共にシランカップリング剤が配合された請求項3記載の水素化NBR組成物。

【請求項5】

請求項1、2、3または4のいずれかに記載の水素化NBR組成物を架橋成形して得られたインテークマニホールド用ガスケット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化NBR組成物に関する。さらに詳しくは、自動車エンジン部品であるインテークマニホールド用ガスケットの成形材料として好適に用いられる水素化NBR組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来材として使用されてきた水素化NBRは、耐熱性などに対する懸念からヨウ素価が28以下のものが使用されている。その場合には、耐熱性は向上するものの、その一方で低温特性(低温-30における圧縮永久歪値で評価)の点で悪化する傾向があることを否定する

10

ことはできない。その結果、製品が低温の使用環境に曝されると製品へたりを発生させ、それがシール材の場合油漏れに至ってしまい、製品機能を満足させなくなる。

【特許文献1】特開2001-288303号公報

【0003】

本出願人は先に、耐熱性と耐寒性とを両立させる水素化NBR組成物として、アクリロニトリル含量が15~30重量%の水素化NBRに比表面積が200m²/g以下のホワイトカーボンおよび有機過酸化物を含有せしめ、好ましくはさらに多官能性不飽和化合物および/またはカーボンブラックを含有せしめた水素化NBR組成物を提案している。この水素化NBR組成物は、所期の目的は達成させるものの、アクリロニトリル含量が少ないため、エンジン周りのガスケット等の油および燃料に曝される使用環境下ではポリマーが膨潤し、その使用

20

が難しいという新たな問題がみられた。

【特許文献2】特開2000-212333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、耐熱性、耐寒性に加えてさらに耐油性および耐燃料油性にすぐれ、自動車エンジンのインテークマニホールド用ガスケットの成形材料として好適に使用し得る水素化NBR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】

【0005】

かかる本発明の目的は、アクリロニトリル含量が25~44重量%でかつヨウ素価が32~65の水素化NBRまたは水素化NBR同士のブレンド物100重量部、ジ(プトキシエトキシエチル)アジベート2~23重量部および有機過酸化物0.5~10重量部を含有してなる、エンジンのインテークマニホールド用ガスケットの成形材料として用いられる水素化NBR組成物によって達成される。

30

【発明の効果】

【0006】

本発明に係る水素化NBR組成物は、耐熱性、耐寒性に加えてさらに耐油性(No.3油やその他汎用の市販エンジンオイル等の油に対する耐性)および耐燃料油性(燃料油Cやその他汎用の市販ガソリン等の燃料油に対する耐性)の面でもすぐれた架橋物を与えるので、自動車エンジンのインテークマニホールド用ガスケットの成形材料として好適に用いることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

水素化NBRとしては、AN含量が25~44重量%、好ましくは30~40重量%でかつヨウ素価が32~65、好ましくは40~60のものが用いられる。また、ブレンドしたときこのようなAN含量およびヨウ素価を有する水素化NBR同士のブレンド物も同様に用いることができる。AN含量がこれよりも少ないと、耐油性や耐燃料油性に劣り、高温時に製品の油漏れが生ずるようになる。一方、これよりもAN含量の多いものは、低温特性が損なわれ、低温時に油漏れを生ずるようになる。また、ヨウ素価が低いものも、やはり低温特性が損なわれたり

50

、低温時に油漏れを生ずるようになる。一方、これよりもヨウ素価の高いものは、耐熱性が損なわれるようになる。実際には、市販品、例えば日本ゼオン製品ゼットポールシリーズの2030L(AN含量36重量%、ヨウ素価57=水素添加率約80%)やこの2030Lといずれも水素添加率が約90%程度の1020(AN含量44重量%、ヨウ素価25)、2020(AN含量36重量%、ヨウ素価28)、2020L(AN含量36重量%、ヨウ素価28)、3120(AN含量25重量%、ヨウ素価31)等とのブレンド物として用いられる。

【0008】

ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペートとしては、市販品であるADEKA製品RS107などがそのまま用いられる。

【0009】

これらのエステル系可塑剤は、水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り2~23重量部、好ましくは7~17重量部の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、耐油性や耐燃料油性が損なわれ、製品での油漏れが生ずるようになり、一方これ以上の割合で使用すると、低温特性と耐油性などについては向上するが、耐熱性が損なわれるようになる。

【0010】

エステル系可塑剤を配合した水素化NBRの架橋は、有機過酸化物を用いて行われる。

【0011】

有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4'-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が、水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。有機過酸化物の配合量がこれ以下では、十分なる架橋密度の加硫物が得られず、一方これ以上の割合で用いられると、発泡して加硫成形できなかつたり、あるいはそれが可能であってもゴム弾性や伸びが低下するようになる。

【0012】

組成物中には、以上の必須成分以外に、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等の多官能性不飽和化合物を水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り約0.5~10重量部、好ましくは約2~8重量部配合することが好ましい。多官能性不飽和化合物の配合は、耐熱性および耐圧縮永久歪特性をより改善させるのに有効である。ただし、これ以上の割合で用いられると、ゴム弾性や伸びに低下がみられる。

【0013】

組成物中には、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム等の充填剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、老化防止剤、可塑剤など、ゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。

【0014】

カーボンブラックが単独で使用される場合には、水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り約20~150重量部、好ましくは約40~90重量部の割合で用いられ、この場合のカーボンブラックとしては単一グレードのものまたは複数グレードの混合物として用いられる。ホワイトカーボンが単独で使用される場合には、水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り約20~150重量部、好ましくは約30~60重量部の割合で用いられる。これら両者を併用することもでき、その場合には水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当りそれぞれ約10~140重量部で、かつこれらの合計が約20~150重量部となる割合で用いられる。

【0015】

10

20

30

40

50

ホワイトカーボンが単独で、あるいはカーボンブラックと併用される場合には、シランカップリング剤を水素化NBRまたはそのブレンド物100重量部当り約0.1重量部以上、好ましくは約0.5~3重量部配合して用いることが好ましい。シランカップリング剤としては、一般にゴムに使用可能なものであれば制限なく使用することができ、例えばビニルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤の配合は、耐熱性および耐寒性の向上に寄与する。

【0016】

組成物の調製は、インタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その加硫は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用い、一般に約150~200℃で約3~60分間程度加熱することによって行われ、更に必要に応じて約120~200℃で約1~24時間加熱する二次加硫も行われる。

【実施例】

【0017】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】

比較例 1

水素化NBR(日本ゼオン製品ゼットポール2020 ; AN含量36重量%、ヨウ素価28)	100重量部	20
FEFカーボンブラック	32 "	
MTカーボンブラック	35 "	
<u>ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート(ADEKA製品RS107)</u>	15 "	
老化防止剤(大内新興化学製品Anti CD)	1.5 "	
老化防止剤(同社製品Anti MBZ)	1.5 "	
亜鉛華	2 "	
有機過酸化物(日本油脂製品パークミルD)	6 "	

以上の各配合成分をニーダおよびオープンロールで混練し、混練物について170℃、20分間のプレス加硫および160℃、3時間のオープン加硫(二次加硫)を行い、得られた加硫シート(150×150×2mm)およびP24 Oリングについて次の各項目の測定を行った。

常態物性：ASTM D412に対応するJIS K6253、JIS K6251準拠

圧縮永久歪：ASTM D395に対応するJIS K6262準拠

高温時(150℃、70時間)

低温時(-30℃、22時間、解放後30分の値)

低温特性：ASTM D-1329準拠(TR-10値)

耐熱性：150℃、70時間オープン中放置後の常態物性および体積の変化(率)

耐油性：120℃、70時間No.3油中浸漬後の常態物性および体積の変化(率)

耐燃料油性：60℃、70時間燃料油C中浸漬後の常態物性および体積の変化(率)

製品機能評価：低温時(-30℃)および高温時(120℃)における油漏れの有無を目視で確認

【0019】

実施例 1

比較例 1 において、水素化NBRとして同社製品ゼットポール2030L(AN含量36重量%、ヨウ素価57)が同量用いられた。

【0020】

実施例 2

比較例 1 において、水素化NBRとしてゼットポール2020 80重量%とゼットポール2030L 20重量%とのブレンド物(AN含量36重量%、ヨウ素価34)が同量用いられた。

【0021】

実施例 3

10

20

30

40

50

比較例 1 において、水素化NBRとしてゼットポール2020 60重量%とゼットポール2030L 40重量%とのブレンド物(AN含量36重量%、ヨウ素価40)が同量用いられた。

【 0 0 2 2 】

実施例 4

比較例 1 において、水素化NBRとしてゼットポール2020 30重量%とゼットポール2030L 70重量%とのブレンド物(AN含量36重量%、ヨウ素価48)が同量用いられた。

【 0 0 2 3 】

実施例 5

実施例 1 において、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート量が5重量部に変更されて用いられた。

10

【 0 0 2 4 】

実施例 6

実施例 1 において、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート量が10重量部に変更されて用いられた。

【 0 0 2 5 】

実施例 7

実施例 1 において、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート量が20重量部に変更されて用いられた。

【 0 0 2 6 】

実施例 8

実施例 1 において、FEFカーボンブラック量が15重量部に変更され、さらにホワイトカーボン(東ソー・シリカ製品ニップシールE74P)25重量部およびシランカップリング剤(日本ユニカー製品A172)2重量部が用いられた。

20

【 0 0 2 7 】

実施例 9

実施例 1 において、FEFカーボンブラックの代わりに、ホワイトカーボン(ニップシールE74P)43重量部およびシランカップリング剤(A172)2重量部が用いられた。

【 0 0 2 8 】

以上の比較例 1 および各実施例で得られた測定結果は、次の表 1 に示される。

表 1

測定項目	比較	実施例									
	例 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
〔常態物性〕											
硬さ (デュロA)	72	73	72	72	73	78	76	70	73	73	
引張強さ (MPa)	23.9	22.4	23.6	23.2	22.8	24.5	23.6	20.5	22.2	22.5	10
伸び (%)	250	180	230	220	200	160	170	190	180	180	
〔圧縮永久歪〕											
高温時 (%)	11	11	11	11	11	10	11	12	11	11	
低温時 (%)	46	34	43	40	37	32	33	35	33	33	
〔低温特性〕											
TR-10 (°C)	-33	-36	-34	-35	-36	-28	-32	-38	-36	-36	20
〔耐熱性〕											
硬さ変化(ポイント)	+5	+8	+5	+6	+7	+4	+6	+11	+8	+8	
引張強さ変化率(%)	+7	+3	+6	+5	+4	+1	+1	+5	+4	+1	
伸び変化率 (%)	+1	-1	±0	±0	-1	-2	±0	-5	-3	-3	
〔耐油性〕											
硬さ変化(ポイント)	-3	-3	-3	-3	-3	-5	-4	-2	-3	-3	30
引張強さ変化率(%)	-6	+1	-5	-3	-2	+1	±0	+2	±0	±0	
伸び変化率 (%)	-12	-3	-10	-8	-5	-5	-4	-2	-5	-5	
体積変化率ΔV (%)	+5.6	+4.8	+5.2	+5.2	+5.1	+17.2	+10.5	+2.2	+4.3	+4.0	
〔耐燃料油性〕											
硬さ変化(ポイント)	-9	-5	-8	-8	-7	-9	-7	-3	-4	-5	
引張強さ変化率(%)	-53	-54	-52	-55	-52	-50	-53	-57	-50	-48	40
伸び変化率 (%)	-45	-40	-43	-43	-41	-43	-41	-38	-38	-38	
体積変化率ΔV (%)	+46	+42	+45	+45	+43	+54	+47	+35	+40	+38	
〔製品機能評価〕											
低・高温時の油漏れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	

【 0 0 2 9 】

比較例 2

比較例 1 において、水素化NBRとして同社製品ゼットポール2000(AN含量36重量%、ヨウ素価4)が同量用いられた。

【 0 0 3 0 】

比較例 3

比較例 1 において、水素化NBRとして同社製品ゼットポール2010(AN含量36重量%、ヨウ素価11)が同量用いられた。

【 0 0 3 1 】

比較例 4

比較例 1 において、水素化NBRとして同社製品ゼットポール1020(AN含量44重量%、ヨウ素価25)が同量用いられた。

【 0 0 3 2 】

比較例 5

比較例 1 において、水素化NBRとして同社製品ゼットポール3120(AN含量25重量%、ヨウ素価31)が同量用いられた。

10

【 0 0 3 3 】

比較例 6

実施例 1 において、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペートが用いられなかった。

【 0 0 3 4 】

比較例 7

実施例 1 において、ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート量が25重量部に変更されて用いられた。

【 0 0 3 5 】

以上の比較例 2 ~ 7 で得られた測定結果は、次の表 2 に示される。

20

表 2

測定項目	比較例						
	2	3	4	5	6	7	
〔常態物性〕							
硬さ (デュロA)	70	70	73	67	80	67	
引張強さ (MPa)	22.5	22.7	24.5	20.7	25.5	18.5	10
伸び (%)	400	350	240	220	150	210	
〔圧縮永久歪〕							
高温時 (%)	8	10	11	13	9	13	
低温時 (%)	72	66	64	51	31	36	
〔低温特性〕							
TR-10 (°C)	-28	-29	-29	-39	-24	-40	20
〔耐熱性〕							
硬さ変化(ポイント)	+6	+5	+9	+5	+2	+16	
引張強さ変化率(%)	+5	+4	+6	+8	±0	+14	
伸び変化率 (%)	-4	-8	-3	+10	-1	-20	
〔耐油性〕							
硬さ変化(ポイント)	-5	-5	±0	-10	-6	±0	30
引張強さ変化率(%)	-7	-3	+6	-10	+1	+3	
伸び変化率 (%)	-20	-11	±0	-14	-6	-1	
体積変化率 ΔV (%)	+6.3	+6.3	-2.0	+13.9	+21	+0.4	
〔耐燃料油性〕							
硬さ変化(ポイント)	-17	-15	-9	-12	-12	-1	
引張強さ変化率(%)	-45	-47	-45	-66	-45	-60	
伸び変化率 (%)	-46	-46	-42	-49	-47	-35	40
体積変化率 ΔV (%)	+47	+47	+28	+67	+62	+28	
〔製品機能評価〕							
油漏れの発生	低温時	低温時	低温時	高温時	低温時	高温時	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/54 (2006.01) C 0 8 K 5/54

(56)参考文献 特開2003-342422(JP,A)
特開昭62-260831(JP,A)
特開平06-123363(JP,A)
特開2004-292637(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L7/00-21/00, C08J3/24, F16J15/00