

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3629306号
(P3629306)

(45) 発行日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

F 1 6 J 15/16
// C 0 9 K 3/10
C 1 0 M 169/04
(C 1 0 M 169/04
C 1 0 M 103:02F 1 6 J 15/16 B
C 0 9 K 3/10 M
C 0 9 K 3/10 Q
C 0 9 K 3/10 Z
C 1 0 M 169/04

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-206104
 (22) 出願日 平成7年8月11日(1995.8.11)
 (65) 公開番号 特開平8-193197
 (43) 公開日 平成8年7月30日(1996.7.30)
 審査請求日 平成14年1月17日(2002.1.17)
 (31) 優先権主張番号 特願平6-190651
 (32) 優先日 平成6年8月12日(1994.8.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000102692
 N T N株式会社
 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号
 (74) 代理人 100074206
 弁理士 鎌田 文二
 (74) 代理人 100084858
 弁理士 東尾 正博
 (74) 代理人 100087538
 弁理士 鳥居 和久
 (72) 発明者 福澤 覚
 桑名市大字東方2233番地の4
 (72) 発明者 沖 芳郎
 四日市市桜花台1丁目15番34号

審査官 山本 昌広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Vリング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リング本体の一端に円錐状リップを連結した断面V字型のVリングにおいて、このものを、アクリロニトリルブタジエンゴムを基材として、表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末と、熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が300以上の熱可塑性樹脂粉末を配合した潤滑性ゴム組成物で形成したことを特徴とするVリング。

【請求項2】

熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が300以上の熱可塑性樹脂粉末が、球状の黒鉛材である請求項1記載のVリング。

【請求項3】

表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末が、乳化重合終了後にカーボン材と共沈させて得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末である請求項1記載のVリング。

【請求項4】

表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末が、テトラフルオロエチレン樹脂とカーボン材を乾式混合して得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末である請求項1記載のVリング。

【請求項5】

成分の配合重量比が、アクリロニトリルブタジエンゴム100重量部に対して、表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末10～100重量部、熱硬化性樹脂

10

20

の硬化粉末またはガラス転移点が 300 以上の熱可塑性樹脂粉末 5 ~ 80 重量部である請求項 1 記載の V リング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明はダスト、オイル等の漏れまたは侵入を防止する V リングに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、リング本体の一端に円錐状リップを連結したゴム製断面 V 字型の V リングと呼ばれるシールリングが知られている。

10

【0003】

このような V リング 1 の形状を図 1 および図 2 を利用して説明すると、このものは、軸方向の断面が台形のリング本体 2 の一端に、小径のヒンジ部 3 を介して円錐状のリップ 4 を一体に形成したものである。

【0004】

図 2 に示すように、このような V リング 1 を使用する際、軸 5 に嵌めて例えば転がり軸受 6 のシールリングとして用いると、V リング 1 は軸 5 と共に回転し、リング本体 2 がリップ 4 を支えながら軸 5 をシールして、ダストや飛沫を軸受内に侵入するのを防止すると共に、軸受 6 内のグリースを外部に漏らさない。

【0005】

20

このような V リングは、軸 5 が回転時に偏心運動したり、または軸の芯出し精度が悪いために軸 5 が傾斜した状態で回転した場合でも、ヒンジ 3 の角度が変化してリップ 4 は軸受 5 のハウジング 7 側に弾性的に密接してシール機能を発揮する。

【0006】

このような従来の V リングの成形材料としては、例えば、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、フッ素ゴム等が用いられていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記したように、従来材料からなる V リングは、非粘着性、低摩擦特性、耐摩耗性の少なくともいずれか一以上の特性が満足できないものであって、長期間の連続使用には耐えられないという問題点がある。

30

【0008】

そこで、この発明の課題は、上記した問題点を解決し、V リングを、非粘着性、低摩擦特性および耐摩耗性の全てを兼ね備えたものとして、長時間の連続使用に十分に耐えるものとするところである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、この発明においては、リング本体の一端に円錐状リップを連結した断面 V 字型の V リングにおいて、このものを、第 1 必須成分であるフッ素ゴムと、第 2 必須成分である熱可塑性フルオロ樹脂と、第 3 必須成分である数平均分子量 5×10^4 以下の低分子量含フッ素重合体を含んで成り、前記第 1 必須成分と第 2 必須成分の配合重量比が 50 : 50 ~ 95 : 5 の範囲であり、かつ第 1 必須成分と第 2 必須成分の合計 100 重量部に対する第 3 必須成分の配合量が 5 ~ 50 重量部である潤滑性ゴム組成物から形成したのである。

40

【0010】

前記第 1 必須成分であるフッ素ゴムは、テトラフルオロエチレン - プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フルオロシリコン系フッ素ゴムおよびパーフルオロ系フッ素ゴムからなる群から選ばれる一種以上のフッ素ゴムを採用することができる。

50

【0011】

また、前記第2必須成分である熱可塑性フルオロ樹脂は、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、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、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からなる群から選ばれる一種以上の重合体を採用することができる。

【0012】

また、前記第3必須成分である低分子量含フッ素重合体は、テトラフルオロエチレン重合体、フルオロポリエーテルおよびポリフルオロアルキル基含有化合物からなる群から選ばれる一種以上の重合体を採用することができる。また、第3必須成分である低分子量含フッ素重合体として、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のテトラフルオロエチレン重合体を採用すること

10

【0013】

前記潤滑性ゴム組成物には、さらに熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が 300 以上の熱可塑性樹脂粉末を全組成物量の $5\sim 20$ 重量%添加してもよい。

【0014】

または、Vリングを、アクリロニトリルブタジエンゴムを基材として、テトラフルオロエチレン樹脂粉末と、熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が 300 以上の熱可塑性樹脂粉末を配合した潤滑性ゴム組成物で形成したのである。

【0015】

前記熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が 300 以上の熱可塑性樹脂粉末は、球状の黒鉛材を採用できる。

20

【0016】

前記テトラフルオロエチレン樹脂粉末は、乳化重合終了後にカーボン材と共沈させて得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末を採用できる。

【0017】

また、前記テトラフルオロエチレン樹脂粉末は、テトラフルオロエチレン樹脂とカーボン材を乾式混合して得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末を採用できる。

【0018】

また、成分の配合重量比が、アクリロニトリルブタジエンゴム 100 重量部に対して、テトラフルオロエチレン樹脂粉末 $10\sim 100$ 重量部、熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が 300 以上の熱可塑性樹脂粉末 $5\sim 80$ 重量部である前記Vリングとしたのである。

30

【0019】

【発明の実施の形態】

まず、この発明におけるフッ素ゴムは、平均して1個以上のフッ素原子を含む単位モノマーの重合体または共重合体であって、ガラス転移点が室温以下であり、室温でゴム状弾性を有するものであれば、特に限定されるものでなく、広範囲のものを例示することができる。

【0020】

フッ素ゴムは、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、触媒重合、電離性放射線重合、レドックス重合などの重合方式をその製造段階で採用できる。このようなフッ素ゴムの数平均分子量(M_n)は、通常 5×10^4 以上のものが好ましく、また可及的に高分子量のものが良好な結果を得ることから、 $M_n 7\times 10^4$ 以上、特に望ましくは $10\times 10^4\sim 25\times 10^4$ 程度のものを用いることがより好ましい。

40

【0021】

以上の条件を満足するフッ素ゴムの市販品としては、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体である旭硝子社製：ア fras、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体であるデュポン・昭和電工社製：バイトン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体であるモンテフルオス社製：テクノフロン

50

、フルオロシリコン系エラストマーであるダウコーニング社製：シラスティックLS、
 フォスファゼン系フッ素ゴムであるファイアストーン社製：PNF、パーフルオロ系フッ
 素ゴムであるダイキン工業社製：ダイエルパーフロなどを挙げることができる。

【0022】

この発明における熱可塑性フルオロ樹脂（フッ素樹脂）は、テトラフルオロエチレン - エ
 チレン共重合体（以下ETFEと略記する）、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（以下PFAと略記する）、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（以下FEPと略記する）からなる群から選ばれる1種
 以上の重合体であることが好ましい。

【0023】

その他使用可能な熱可塑性フルオロ樹脂としては、テトラフルオロエチレン - ヘキサフル
 オロプロピレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下EPEと略記する
 ）、トリフルオロクロロエチレン重合体（以下CTFEと略記する）、トリフルオロクロ
 ロエチレン - エチレン共重合体（以下ECTFEと略記する）、ポリビニルフルオライド
 （以下PVFと略記する）およびポリビニリデンフルオライド（以下PVDFと略記する
 ）を挙げることができる。

【0024】

上記した熱可塑性フルオロ樹脂は、触媒乳化重合、懸濁重合、触媒溶液重合、気相重合お
 よび電離性放射線照射重合などの各種重合方式が製造段階で採用できる。分子量（Mn）
 は 5×10^4 以下のものが望ましく、 5×10^3 を越えほぼ 2×10^4 以下のもの
 が特に望ましい。

【0025】

以上の条件に該当する代表例としては、前記したPFAである三井・デュポンフロロケミ
 カル社製PFA MP10、FEPである三井・デュポンフロロケミカル社製テフロンF
 EP100、ETFEである旭硝子社製アフロンCOPなどが挙げられる。

【0026】

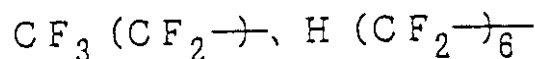
上記したフッ素ゴム及び熱可塑性フルオロ樹脂を混合した組成物は、弾性体としての特性
 を有する。そして、この発明において低分子量含フッ素重合体はこのような弾性体にさら
 に優れた摺動特性を付与するために配合されるものである。

【0027】

ここで低分子量含フッ素重合体としては、テトラフルオロエチレン（TFE）、主要構造
 単位 - $C_n F_{2n} - O -$ （ n は1～4の整数）を有するフルオロポリエーテル、下記の
 化1の式で表わされる主要構造単位を有するポリフルオロアルキル基含有化合物（炭素数
 2～20）で分子量（Mn） 5×10^4 以下のものをいうが、より優れた摺動特性を付
 与するためには分子量 5×10^3 以下のものが特に好ましい。

【0028】

【化1】



【0029】

そして、これらのうち、平均粒径 $5 \mu m$ 以下のTFE低次重合体が最も好ましく、市販
 品としてデュポン社製バイダックスAR、旭硝子社製フルオンルブリカントL169など
 を挙げることができる。

【0030】

前記した - $C_n F_{2n} - O -$ （ n は1～4の整数）の主要構造単位を有する平均分子量
 5×10^4 以下のフルオロポリエーテルとしては、下記の化2で表わされるものを例示
 することができる。

【0031】

10

20

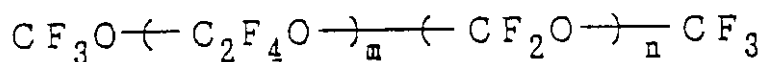
30

40

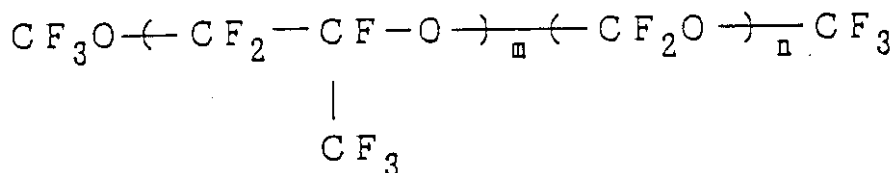
50

【化 2】

伊国アウジモント社製：フォンブリン Z

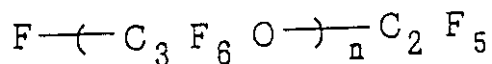


同上社製：フォンブリン Y



10

ダイキン工業社製：デムナム



20

【0032】

このような重合体は、他の配合材料や添加剤に対する親和性（密着性）を向上させるために、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、エステル等の官能基を含む構造単位を有するものが望ましい。

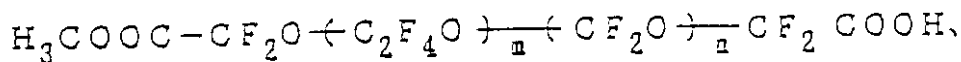
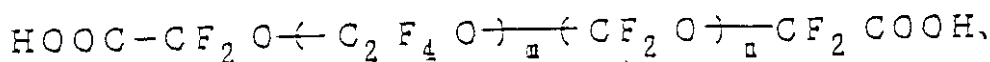
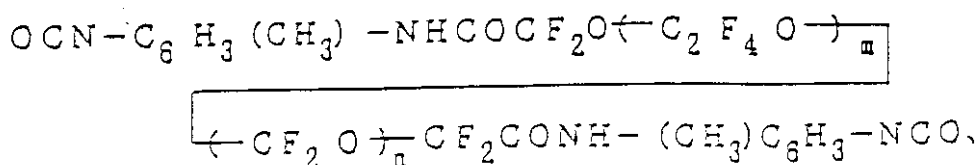
【0033】

このようなフルオロポリエーテルの具体例としては、下記の化 3 で表わされるものが挙げられ、これらを単独使用しても官能基を有しないものと併用してもよい。

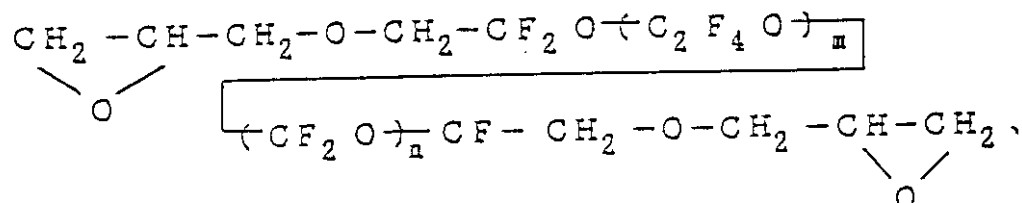
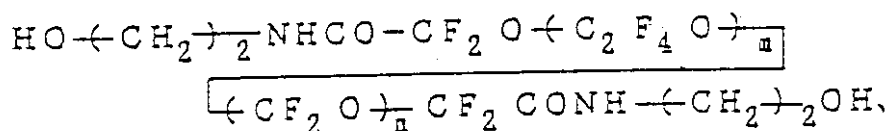
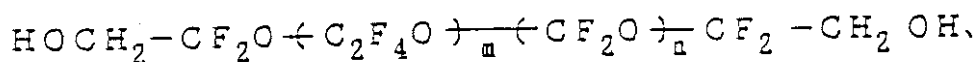
【0034】

30

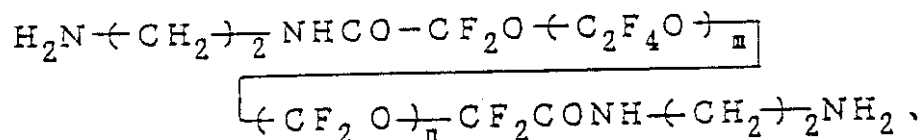
【化 3】



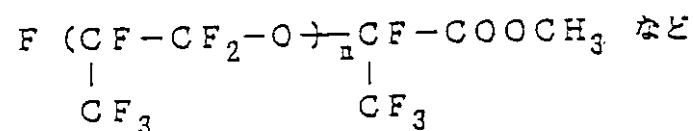
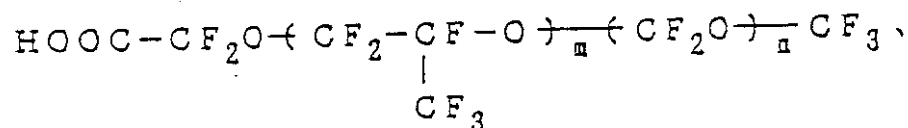
10



20



30



40

【0035】

また、官能基に活性化水素が含まれているフルオロポリエーテルとポリフルオロポリエーテル基を含有しないイソシアネート化合物とを併用してもよく、またイソシアネート基を有するフルオロポリエーテルと、各種のフルオロポリエーテル基を含有しないジアミン類、トリアミン類または各種のフルオロポリエーテル基を含有しないジオール類、トリオール類を併用するなどの方法を採用してもよい。

【0036】

特に官能基同士が反応して分子量の増大が起こるようなフルオロポリエーテルを組み合わせ使用することが好ましく、このようなものとして、たとえばイソシアネート基を含む単位を有するものと、水酸基を含む単位を有するものとを組み合わせることは同様に好ま

50

しいことである。

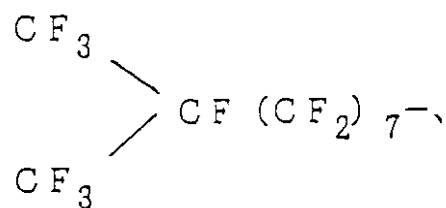
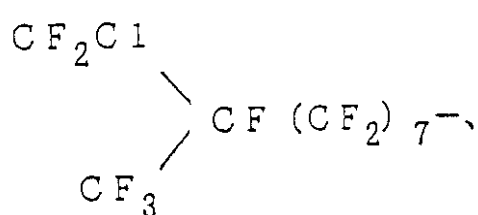
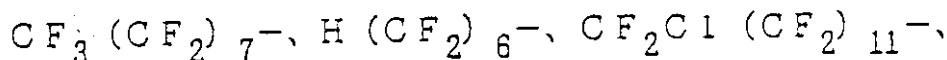
【0037】

また、前記したポリフルオロアルキル基含有化合物としては、たとえば下記化4で示されるポリフルオロアルキル基を有するものがあり、炭素数2～20で分子量(Mn) 5×10^4 以下の具体例としては、下記の化5で表わされるもの(反応性基およびポリフルオロアルキル基を有する化合物と、その反応性基と反応する基を有するエチレン性不飽和化合物との反応物(たとえば、フルオロアルキルアクリレートなど)の重合体や、前記反応性基およびポリフルオロアルキル基を有する化合物とその反応性基と反応する基を有する各種重合体との反応物、または前記化合物の重縮合物など)が挙げられる。

【0038】

10

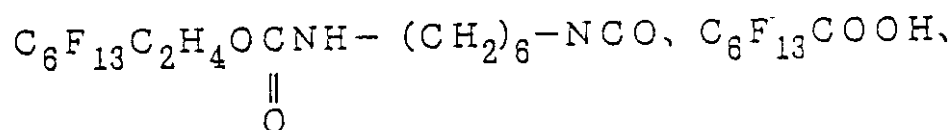
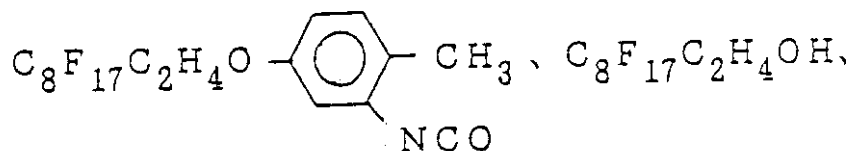
【化4】



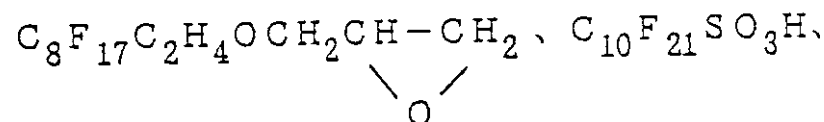
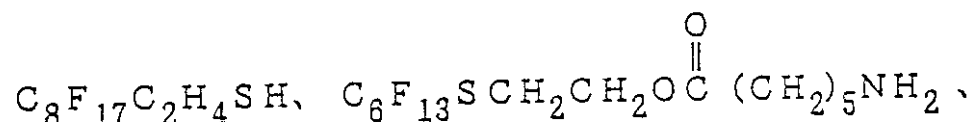
20

【0039】

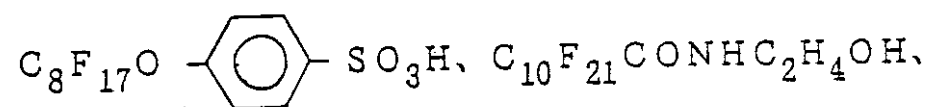
【化5】



30



40



【0040】

このようなポリフルオロアルキル基含有化合物は、前記したフルオロポリエーテルと同様に、他の配合材料および添加剤の親和性(密着性)の向上のために、親和性の高い官能基、たとえばイソシアネート基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、スルホン基等を含む単位を有する化合物であることが好ましい。

50

【0041】

なお、ポリフルオロアルキル基含有化合物は、単独使用または2種以上併用のいずれでもよく、また、活性化水素を有する反応基を有するポリフルオロアルキル基含有化合物と、ポリフルオロアルキル基を有しないイソシアネート化合物とを併用してもよい。また、イソシアネート基を有するポリフルオロアルキル基含有化合物と、各種のポリフルオロアルキル基を含有しないジアミン類、トリアミン類または各種のポリフルオロアルキル基を含有しないジオール類、トリオール類を併用するなどの方法を採用してもよい。

【0042】

このような官能基同士の組み合わせは強度増加のうえからも好ましく、具体的には炭素数2～20のポリフルオロアルキル基を有し、かつ、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種類を含む含フッ素重合体との組み合わせ、または炭素数2～20のポリフルオロアルキル基を有し、かつ、イソシアネート基を含む単位を有する含フッ素重合体と、炭素数2～20のポリフルオロアルキル基を有し、さらに活性化水素を有する反応基を含む単位を有する含フッ素重合体との組み合わせを挙げることができる。

10

【0043】

特に、上記した低分子量含フッ素重合体のうち、フルオロオレフィン重合体またはフルオロポリエーテルを用いると、潤滑性において優れた結果が得られ、特に平均粒径5 μ m以下のテトラフルオロエチレン重合体を用いると最も望ましい結果を得ることが判明している。

20

【0044】

この発明において、フッ素ゴム、熱可塑性フルオロ樹脂および低分子量含フッ素重合体の配合比は、フッ素ゴムと熱可塑性フルオロ樹脂の重量比にて50：50から95：5の範囲が好ましい。なぜならば熱可塑性フルオロ樹脂の配合重量比が50/100を越えると、目的の組成物に十分な弾性特性が得られず、5/100未満では十分な耐摩耗性が得られないからである。

【0045】

また、フッ素ゴムと熱可塑性フルオロ樹脂の合計100重量部に対して低分子量含フッ素重合体5～50重量部が好ましい。なぜならば、低分子量含フッ素重合体の配合比が5重量部未満では十分な摺動特性が得られず、50重量部を越えるとゴム状弾性特性が損なわれるからである。

30

【0046】

また、上記潤滑性ゴム組成物に対し、300 において不溶融な熱硬化性樹脂の硬化粉末、またはガラス転移点が300 以上の耐熱性樹脂粉末を添加して耐摩耗性を向上させることができる。

【0047】

熱硬化性樹脂の粉末としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化後の微粉末、ガラス転移点が300 以上である耐熱性樹脂としては、ポリイミド樹脂、芳香族アラミド樹脂等の微粉末が挙げられる。市販の樹脂粉末のうち、フェノール樹脂の硬化粉碎品としては、鐘紡社製：ベルパールH300、ポリイミド樹脂の硬化粉碎品としては、三笠産業社製：PWA20、芳香族アラミド樹脂の粉碎品としては、旭化成社製：MP-P、ガラス転移点Tgが300 以上の熱硬化性樹脂粉末としては宇部興産社製：ユービレックスS(Tg>500)などがある。

40

【0048】

このような熱硬化性樹脂粉末の粒径は、1～15 μ mのものがゴム状弾性の維持と混練工程の容易性の点で好ましい。熱硬化性樹脂粉末は、前記必須成分に対して5～20重量%添加すればよく、5重量%未満では耐摩耗性向上の効果がなく、20重量%を越える多量ではゴム弾性が低下するので好ましくない。

【0049】

なお、この発明の目的を損なわない範囲で上記成分の他に各種添加剤が配合されていても

50

よい。たとえば、フッ素ゴムの加硫剤としてイソシアネート、有機過酸化物等、ステアリン酸ナトリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの酸化防止剤または受酸剤、カーボンなどの帯電防止剤、シリカ、アルミナなどの充填剤、その他金属酸化物、着色剤、難燃剤などを便宜加えてもよいことはいうまでもない。

【0050】

以上の各種原材料を混合する方法は特に限定するものではなく、通常広く用いられている方法、例えば、主原料になるエラストマー、その他諸原料をそれぞれ個別に順次、または同時にロール混合機その他混合機により混合すればよい。なお、このとき摩擦による発熱を防止する意味で温調器を設けることが望ましい。また、ロール混合機を使用する場合には、仕上げの混合として、ロール間隔を3 mm以下程度に締めて薄通しを行なうとさらに良い。

10

【0051】

この発明のVリングは、成形工程において特に限定した手段を必要とするものではなく、通常のプレス成形方法で一次加硫(140~170 で10~30分、加圧5~10 kgf/cm²)した後、二次加硫(200~300 で2~20時間、加圧なし)すればよい。

【0052】

また、この発明においては、前記同様の課題を解決するため、Vリングを、アクリロニトリルブタジエンゴムと、テトラフルオロエチレン樹脂粉末と、熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が300 以上の熱可塑性樹脂粉末を含む潤滑性ゴム組成物で形成したのである。特に、前記硬化粉末または熱可塑性樹脂粉末は、球状の黒鉛であるものが好ましい。

20

【0053】

また、上記したテトラフルオロエチレン樹脂粉末は、乳化重合終了後にカーボン材と共沈させて得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末を採用できる。

【0054】

また、上記したテトラフルオロエチレン樹脂粉末は、テトラフルオロエチレン樹脂とカーボン材を乾式混合して得られる表面にカーボン材が突出したテトラフルオロエチレン樹脂粉末を採用することができる。

30

【0055】

また、上記配合重量比が、アクリロニトリルブタジエンゴム100重量部に対して、テトラフルオロエチレン樹脂粉末10~100重量部、球状黒鉛5~80重量部としたのである。

【0056】

以下に、その詳細を述べる。

この発明におけるアクリロニトリルブタジエンゴム(以下、NBRと略記する。)は、各種合成法にて合成され、室温においてゴム状弾性を有するものであれば、広範囲のものを例示できる。

【0057】

40

NBRは、ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体でアクリロニトリル量を約15~50%に含めることで、その物性を変化させることができる。ニトリル量は、例えば低ニトリル24%未満、中ニトリル24~30%、中高ニトリル30~36%、高ニトリル36~42%、極高ニトリル42%を越えるものというように分類できる。耐摩耗性、耐老化性、引張強さを増すために、ニトリル量は多いほうがよいが、ゴム弾性、耐寒性、低温特性を損なわない程度に止めるためには、ニトリル量を約24%~42%の範囲、または約24%を越え42%未満の範囲にすることが好ましい。

【0058】

このNBRの分子量は、通常5万以上のものが望ましく、可及的に高分子量のものが良好な結果を得ることから、より好ましくは7万以上、特に好ましくは10~50万程度のも

50

のを用いる。以上の条件を満足する市販品としては、下記のを例示できる。

【 0 0 5 9 】

日本合成ゴム社製：J S R - N

日本ゼオン社製：N I P O L

グッドイヤー社製：C H E M I G U M

また、この発明におけるテトラフルオロエチレン樹脂（以下、P T F Eと略記する。）粉末とは、懸濁重合法により製造されたモールディングパウダー、乳化重合法により製造されたファインパウダーのいずれを使用してもよいが、加圧・加熱処理された後、粉碎または粉碎後、線照射処理または電子線照射処理されたもの、または重合後に線照射処理または電子線照射処理された平均粒径20 μ m以内のものを使用することができる。以上の条件を満足する市販品としては、下記のを例示できる。

【 0 0 6 0 】

ダイキン工業社製：ルブロンL 1 0

旭硝子社製：フルオンG 1 6 3、フルオンC D 1、ループリカントL 1 6 9、L 1 8 2 J

、

三井デュボンフロロケミカル社製：テフロン7 J、

さらに、より好ましいP T F E粉末は、図3にその形態を拡大して示すように、P T F E粉末20の表面に、黒鉛などからなるカーボン材21が突出し、いわゆる突き刺さった状態にあるものである。このものは、例えばファインパウダー製造の乳化重合終了時に、カーボン材と共沈させて凝析、洗浄、乾燥して得られるP T F E粉末である。または、P T F E粉末にカーボン材を乾式混合し、表面に突き刺さった状態にしたものであってもよい。

【 0 0 6 1 】

このようなカーボン材は、一般的な炭素粉から黒鉛まで種々の結晶状態の粉末品であってよいが、黒鉛化による結晶構造に潤滑性が期待されるから、特に黒鉛が好ましい。また、ゴム材に汎用されるストラクチュアの大きいカーボンブラックのH A F、S A F、F E FまたはM Tなどであってよい。

【 0 0 6 2 】

このようなP T F E粉末20は、図3に示したように、黒鉛等からなるカーボン材21が、全方向（放射状）に突出していることから、ゴム基材22内での物理的な抗効果があり、しかもゴム基材22とカーボン材21の親和性がよいので、ゴム材と通常のP T F E粉末を混練したものよりも高強度のものが得られる。

【 0 0 6 3 】

また、この発明に用いる球状黒鉛とは、ピッチから紡糸する工程で副生する球状黒鉛、またはフェノール樹脂を触媒の下でパラフォルムアルデヒドと反応させて球状に重合させたもの、さらにはその後、焼成し粉碎した球状黒鉛が挙げられる。市販の球状黒鉛としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

大阪ガスケミカル社製：メソカーボンビーズ

鐘紡社製：ベルパール、

ユニチカ社製：ユニベックス、

日本カーボン社製：マイクロカーボンビーズ、

この発明におけるN B Rと、P T F E粉末の配合重量比は、N B R 1 0 0重量部に対して、1 0 ~ 1 0 0重量部であることが好ましい。なぜなら、P T F E粉末が1 0重量部未満では、N B Rに十分な摩擦特性を付与できず、1 0 0重量部を越えて多量に配合すると、ゴム硬度が高くなって弾性特性がなくなり、または機械的強度が極端に低下して実用に耐えない。

【 0 0 6 5 】

また、この発明に用いる熱硬化性樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が3 0 0 以上の熱可塑性樹脂粉末の配合重量比は、N B R 1 0 0重量部に対して、5 ~ 8 0重量部である。

10

20

30

40

50

その理由は5重量部未満の配合割合では、NBRに十分な耐摩耗性を付与できず、80重量部を越えて多量に配合すると、ゴム硬度が高くなって弾性特性がなくなり、または機械的強度が極端に低下して実用に耐えない。このような傾向から、熱硬化製樹脂の硬化粉末またはガラス転移点が300以上の熱可塑性樹脂粉末のより好ましい配合重量比は、NBR100重量部に対して、5～30重量部である。また、球状黒鉛の配合重量比は、上記同様の理由により、NBR100重量部に対して、5～80重量部である。

【0066】

なお、この発明には、ゴム用の周知の配合剤または周知の添加剤を配合してもよいのは勿論である。

【0067】

(1) 補強剤：カーボンブラック、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、タルク、マイカ、カオリン、ベントナイト、シラス、ウォラストナイト、炭化ケイ素、ガラス粉末、カーボン粉末、ボロン繊維、アラミド繊維等、

(2) 加硫助剤：亜鉛華、脂肪酸等、

(3) 加硫促進剤：グアニジン類、イオウ類、アルデヒド・アミン類、亜鉛類等、

(4) 可塑剤：ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等、

(5) 老化防糸剤：アミン類、フェノール類等、

(6) その他、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤など、

さらに、成形時の離型性および表面の非粘着性を向上させるために、オイル、ワックス、グリース類を添加してもよい。その配合量は、ゴム成形品の機械的強度に影響を及ぼさない程度、すなわちNBR100重量部に対して2～20重量部であることが好ましく、より好ましくは5～10重量部である。

【0068】

固体潤滑剤として、PTFE以外に溶融フッ素樹脂であるテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、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(PFA)、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(FEP)などを添加してもよい。

【0069】

以上の各種原材料を混合する方法は特に限定するものではなく、通常広く用いられている方法、例えば、主原料になるNBR、その他の充填剤を個別に順次混合または一括してロール混合機、プロペラ混合機、ニーダ混合機その他の混合機で混合すればよい。なお、このとき摩擦による発熱を防止する意味で温調器を設けることが望ましい。また、ロール混合機を使用する場合には、仕上げ混合として、ロール間隔を3mm以下として薄通しを行なうことが好ましい。

【0070】

【実施例】

実施例および比較例で用いた原材料を一括して示すと以下のとおりである。なお、各成分の配合割合は重量%であるが、(3)～(7)に示す原材料については(1)、(2)に示す原材料の総重量100に対する重量部で示した。

【0071】

(1) フッ化ビニリデン-フルオロプロピレン共重合体(旭モンテ社製：テクノフロンFOR420)

(2) テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体[ETFE](旭硝子社製：アフロンCOP)

(3) 低分子量含フッ素重合体[低分子量TFE](旭硝子社製：ループリカントL169)

(4) 低分子量含フッ素重合体(フルオロポリエーテル)[低分子量FEP](日本エニモント社製：フォンブリンZ-DISOC)

(5) カーボン(ファンデルビルト社製：MTカーボン)

- (6) ステアリン酸ナトリウム (一般工業材)
 (7) 酸化マグネシウム [MgO] (一般試薬)
 (8) 水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$] (一般試薬)
 (9) フェノール樹脂 (カネボウ社製 : ペルパール H 3 0 0)
 (1 0) ニトリル - ブタジエン系共重合体 [NBR] (一般工業材 硬度 $JIS - A 70$)
 (1 1) クロロブレン系共重合体 [クロロブレンゴム] (一般工業材 硬度 $JIS - A 70$)

〔実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 5〕

ロール間隔 5 ~ 10 mm に調整したロール混合機にフッ素ゴム (1) を巻きつけ、表 1 に示した割合で順次、MTカーボン、ステアリン酸ナトリウム、 MgO 、 $Ca(OH)_2$ を加えて混練した。その後、ロール間隔を 1 mm に調整し、素練りを約 10 回行なった。なお、この時の摩擦熱を防止する目的で、常時ロール内に冷却水を通し、ロール温度を 60 以下に保った。次に、冷却水を止め、ロール内にスチームを通してゴム温度が 70 以上、90 以下になるように調整し、その後、ロール間隔を 5 ~ 10 mm 程度に戻し、低分子量含フッ素重合体を少量ずつ添加しながら表 1 に示す配合割合で混練した。その後、再びロール間隔を 1 mm に狭めて素練りを約 10 回行なった。

【 0 0 7 2 】

以上の工程で得られたコンパウンドにおける $150 \times 150 \times t1$ (mm) シートを、一次加硫 (170 、 10 分、プレス圧 7 kgf/cm^2) および二次加硫 (230 、 16 時間、フリー) を行なった。このようにして加硫した各試験片について、摩擦・摩耗特性、非粘着性、一般特性、実機耐久性を求めた。各試験方法はつぎのとおりである。

【 0 0 7 3 】

(a) 摩擦・摩耗試験 :

内径 17 mm、外径 21 mm のリング状試験片を $17 \times 21 \times t10$ (mm) のアルミ合金製リングに接着して摩擦試験片とした。相手材は軸受鋼 ($SUJ2$) の研磨品とし、スラスト型摩擦試験機にて評価した。試験条件は、周速 128 m / 分、面圧 3.5 kgf/cm^2 とし、試験開始当初とその後の摩擦係数と摩耗係数 ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{kgf} \cdot \text{m}$) を表中に示した。

【 0 0 7 4 】

(b) 非粘着性試験 :

各試験片の水に対する接触角をゴニオメータ式接触角測定器で測定し、接触角の大きいもののほど非粘着性は良いと判断し、結果を表中に併記した。

【 0 0 7 5 】

(c) 機械的特性 :

得られたシート状試験片に対して $JIS - K6301$ に準拠し、引張り強度、伸び、硬度 ($JIS - A$) を調べ、結果を表中に併記した。

【 0 0 7 6 】

(d) 実機耐久性試験 :

軸径 (内径) 32 mm、外径 48 mm、幅 10 mm の V リング形状の試験片を、雰囲気温度を 40 に設定した恒温槽の中で、図 2 に示した状態に V リングを装着した試験機にて、軸 5 を毎分 200 回転の速度で連続 500 時間運転した。この場合、V リング 1 のリップ 4 が摺接するハウジング 7 は、軸受鋼 ($SUSJ2$) で形成されたものである。

【 0 0 7 7 】

上記試験の結果は、V リング 1 の摩耗量が 0.001 g 以下を○印、摩耗量 0.001 g を越え 0.005 g 未満を△印、摩耗量 0.005 g 以上を×印の 3 段階に評価し、これを表中に併記した。

【 0 0 7 8 】

【表 1】

項 目 \ 番 号		実 施 例				比 較 例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配 合 割 合 (重 量 %)	(1)フッ素ゴム	70	70	95	70	100	100	70	—	—
	(2)ETFE	30	30	5	30	—	—	30	—	—
	(3)低分子量TFE	30	—	5	30	—	30	—	—	—
	(4)低分子量PFPE	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	(5)MTカーボン	5	5	5	5	5	5	5	—	—
	(6)ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1	—	—
	(7)MgO	3	3	3	3	3	3	3	—	—
	(8)Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6	—	—
	(9)フェノール樹脂	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	(10)NBR	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	(11)クロロプレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	100

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

10

20

30

番 号 項 目			実 施 例				比 較 例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	5
摺動特性	摩擦係数	試験当初	0.25	0.25	0.40	0.28	>10	0.6	0.8	>10	0.9
		500時間後	0.25	0.30	0.40	0.30	*	>1	>1	*	*
	摩耗係数 **		<50	<100	<100	<50	測 定 不 能				
非粘着性（接触角度）			115	115	98	100	85	105	105	60	75
機械的特性	引張強度(kgf/cm ²)		250	250	290	200	160	150	180	250	240
	伸び(%)		200	200	300	135	280	250	260	450	400
	硬度(JIS-A)		85	85	65	85	65	70	70	70	70
実機耐久試験（摩耗量）			○	○	△	○	×	×	×	×	×

* オーバーロードにより中止、

** $\times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{kgfm}$

【0080】

表2の結果から明らかなように、フッ素ゴム単独の組成物、またはフッ素ゴムにE T F Eまたは低分子量T F Eを添加した組成物からなる比較例の試験片は、摩擦係数が高く、摺動特性に耐久性がなかった。また、ニトリルゴム、クロロプレンゴムからなる試験片でも同様の結果であった。

【0081】

これに対して、全ての条件を満足する実施例1～4の試験片は、非粘着性、低摩擦特性および耐摩耗性の全てを兼ね備えており、500時間の連続使用に耐えることがわかる。

【0082】

次に、実施例5～13および比較例6～11に用いた合成ゴムの基本組成を以下に示す。

【0083】

[NBR基礎配合A]（高ニトリルタイプ、ニトリル量36～42%）

日本合成ゴム社製：JSR220S 100重量部

ステアリン酸ナトリウム：一般工業材 1 "

カーボンブラック：FEF 30 "

加硫促進剤1：大内新興化学工業社製：TT 2 "

加硫促進剤2：大内新興化学工業社製：M 2 "

加硫助剤：酸化亜鉛（活性亜鉛華） 10 "

加硫剤：イオウ 1 "

[NBR基礎配合B]（中ニトリルタイプ、ニトリル量24～30%）

日本合成ゴム社製：JSR240S 100重量部

ステアリン酸ナトリウム：一般工業材 1 "

カーボンブラック：FEF 30 "

加硫促進剤1：大内新興化学工業社製：TT 2 "

加硫促進剤2：大内新興化学工業社製：M 2 "

加硫助剤：酸化亜鉛（活性亜鉛華）

1 0 "

加硫剤：イオウ

1 "

〔潤滑剤〕

（１）黒鉛共沈 P T F E〔 P T F E - 1 〕

乳化重合にて重合完了後に平均粒径 6 μ m の黒鉛と 7 : 3 の重量比で共沈させ、凝析、洗浄して得られたものである。

（２）黒鉛とのドライブレンド P T F E〔 P T F E - 2 〕

旭硝子社製 P T F E（ルーブリカント L 1 8 2 J）を平均粒径 6 μ m の黒鉛と 7 : 3 の重量比にてヘンシェルミキサーでドライブレンドしたものである。

（３）P T F E〔 P T F E - 3 〕

10

旭硝子社製：P T F E ルーブリカント L 1 8 2 J

（４）E T F E（旭硝子社製：アフロン C O P Z 8 8 2 0）

（５）球状黒鉛（鐘紡社製：ベルパール C 2 0 0 0）

（６）シリコンオイル（信越シリコン社製：K F 9 6 - 3 0 0）。

【 0 0 8 4 】

〔実施例 5 ~ 1 3、比較例 6 ~ 1 0〕

ロール間隔 5 ~ 1 0 m m 程度に調整したロール混合機に、N B R（2 2 0 S）を巻き付け、基礎配合 A または B に示した割合で無機充填剤、老化防止剤、カーボン、イオウ、加硫促進剤を順次混合し、最後に表 3 または表 4 に示した割合で P T F E および他の充填剤を混練した。

20

【 0 0 8 5 】

その後、ロール間隔を 1 m m に調整し、薄通しを 1 0 回行なった。なお、このときの摩擦熱を防止する目的で、常時ロール内に冷却水を通し、ロール温度を 6 0 以下に保った。次に、冷却水を止め、ロール内にスチームを通してゴム温度が 7 0 以上 9 0 以下になるように調整し、その後、ロール間隔を 1 m m で薄通しを 1 0 回行ない、それぞれ 1 0 k g のコンパウンドを得た。

【 0 0 8 6 】

以上のようにして得られたコンパウンドを縦 3 0 0 m m、横 3 0 0 m m、厚さ 1 m m の金型でプレス成形し、1 次加硫（1 6 0、1 0 分、プレス圧 1 2 0 k g f / c m²）および 2 次加硫（1 5 0、4 時間、フリー）を行なった。このようにして加硫を終えたシート状の各試験片について、摩擦・摩耗特性、非粘着性、機械的特性を求めた。

30

【 0 0 8 7 】

また、実際のシール試験片として、図 1 に示すような V リングを形成し、実機試験行なった。各試験方法は、前記試験方法（a）で試験条件を、周速 1 . 0 m / 分、面圧 3 . 0 k g f / c m²、測定を試験開始当初、5 0 時間後、1 0 0 時間後に変更したこと以外は、前記した（a）~（d）の通りである。これらの結果は、表 5 または表 6 に示した。

【 0 0 8 8 】

【表 3】

番 号 配合割合（重量部）		実 施 例								
		5	6	7	8	9	10	11	12	13
NBR基礎配合-A		100	100	—	—	—	—	—	—	—
NBR基礎配合-B		—	—	100	100	100	100	100	100	100
潤滑剤	(1) PTFE-1	50	—	50	—	—	—	—	—	—
	(2) PTFE-2	—	50	—	10	50	95	30	50	—
	(3) PTFE-3	—	—	—	—	—	—	—	—	50
	(4) ETFE	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	(5) 球状黒鉛	15	15	15	15	15	15	15	70	15

10

20

【 0 0 8 9 】

【 表 4 】

番 号 配合割合（重量部）		比 較 例					
		6	7	8	9	1 0	1 1
N B R基礎配合－B		100	100	100	100	100	100
潤滑剤	(1) P T F E－1	—	50	—	—	—	—
	(2) P T F E－2	—	—	—	—	—	—
	(3) P T F E－3	—	—	50	—	—	—
	(4) E T F E	—	—	—	—	—	—
	(5) 球状黒鉛	—	—	—	15	—	—
	(6) シリコンオイル	—	—	—	—	30	—
P T F E系コーティング		—	—	—	—	—	有り

30

40

【 0 0 9 0 】

【 表 5 】

項 目			番 号								
			実 施 例								
			5	6	7	8	9	10	11	12	13
摺動特性	動摩擦係数	試験当初	0.85	0.85	0.95	1.05	0.95	0.75	0.95	0.95	1.05
		50時間後	0.35	0.35	0.40	0.55	0.40	0.30	0.40	0.40	0.60
		100時間後	0.40	0.40	0.45	0.60	0.45	0.30	0.45	0.45	0.50
	摩耗係数 *		<50	<50	<50	<100	<50	<50	<50	<50	<300
機械的特性	引張強度(kgf/cm ²)		100	100	110	130	110	90	105	80	85
	伸び率(%)		350	350	450	500	450	350	420	250	400
	表面硬度(JIS-A)		80	80	70	65	70	80	70	80	70
実機耐久試験	摩擦1N/gf・cm	1時間後	70	70	80	100	80	60	80	80	100
		500時間後	75	75	80	120	80	60	80	80	125
		1000時間後	85	75	95	135	95	55	95	95	150
	摩 耗 量		○	○	○	○	○	○	○	○	△

* $\times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{kgf} \cdot \text{m}$

【 0 0 9 1 】

【 表 6 】

項 目 \ 番 号			比 較 例					
			6	7	8	9	10	11
摺動特性	動摩擦係数	試験当初	>2.0	1.50	1.50	1.35	1.10	0.25
		50時間後	—	0.80	0.80	1.10	0.70	1.05
		100時間後	—	1.10	1.10	1.20	1.20	—
	摩耗係数 *		>990	800	>990	500	>990	>990
機械的特性	引張強度(kgf/cm ²)		210	110	95	105	35	210
	伸び率(%)		600	500	520	480	720	600
	表面硬度(JIS-A)		65	70	70	70	65	65
実機耐久試験	摩擦トルク gf・cm	1時間後	500	350	350	350	250	50
		500時間後	**	550	550	600	300	800
		1000時間後	—	650	650	**	350	**
	摩 耗 量		×	×	×	×	×	×

* $\times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{kgf} \cdot \text{m}$

** 摩耗が激しく所定時間まで試験が継続できなかった。

【0092】

なお、表に示される数値の上限値以上で下限値以下、または上限値を越え下限値未満の配合、特性値等として最も適したシール成形体を提供するように、適宜に選択してもよい。

【0093】

〔比較例11〕

比較例6と同様にして、NBR基礎配合Bのコンパウンドを作成し、試験片を成形した。この試験片に対してゴム用市販コーティング剤（日本アチソン社製：エムラロン345）をスプレーコーティング法にて約15 μm の被膜を形成した。コーティング後、電気炉にて80 で1時間乾燥し、さらに焼成して試験片を完成させた。

【0094】

得られた試験片に対して、比較例6と全く同様の試験にて評価し、結果を表6中に併記した。

【0095】

表5および表6の結果からも明らかなように、一般的なNBRの配合物だけの比較例6では摩擦係数が高く、摩耗量が大きかった。また、NBRにPTFEを添加した7、8は、いずれも摩擦係数がゴム基材より若干低くなったが、摩耗特性が充分でなかった。また、球状黒鉛を配合した比較例9では、耐摩耗性が改善されたが、摩擦係数が約0.8と大きく、実機試験でも追従性が徐々に劣化した。シリコンオイルを配合した比較例10は、機械的強度が著しく低下しており、摩耗特性も極めて悪かった。なお、いずれの比較例で

も実機試験での摩耗が多く、トナーの漏れが確認された。

【0096】

一方、カーボン材が表面に突出した粉体状の P T F E と球状黒鉛を併用して添加した実施例 1 ~ 1 2 は、機械的強度の低下が少なく、低摩擦係数および耐摩耗性に優れた特性であり、実機試験でも安定した低摩擦・低摩耗特性が確認できた。また、実施例 1 3 は、P T F E と共に球状黒鉛を添加したものであるため、比較例に比べて低摩擦・低摩耗特性であり、他の実施例のように使用に耐えるものであった。

【0097】

【効果】

この発明は以上説明したように、V リングを、フッ素ゴムと熱可塑性フルオロ樹脂と所定分子量の低分子量含フッ素重合体を所定割合で配合した潤滑性ゴム組成物で形成したので、このものが非粘着性、低摩擦特性および耐摩耗性の全てを兼ね備えたものとなり、長時間の連続使用に耐えるものとなる利点がある。

10

【0098】

また、V リングを、アクリロニトリルブタジエンゴムとテトラフルオロエチレン樹脂粉末と球状黒鉛を含んだ潤滑性ゴム組成物で形成した V リングとした発明においても、N B R 材料本来の十分なゴム特性を有すると共に、低摩擦特性および耐摩耗性を兼ね備えたものとなる利点がある。

【0099】

したがって、この発明の V リングは、ゴム特性を生かしたシール性を充分に発揮すると共に、長寿命で安定した低摩擦特性および耐摩耗性に優れたシール部材となるのである。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】 V リングを一般的形状を示す正面図

【図 2】 V リングの使用状態を説明する縦断面図

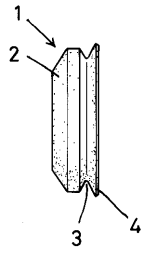
【図 3】 ゴム基材中のテトラフルオロエチレン樹脂を示す模式図

【符号の説明】

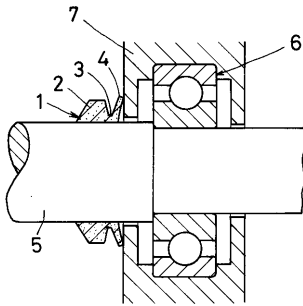
- 1 V リング
- 2 リング本体
- 3 ヒンジ部
- 4 リップ
- 5 軸
- 6 転がり軸受
- 7 ハウジング

30

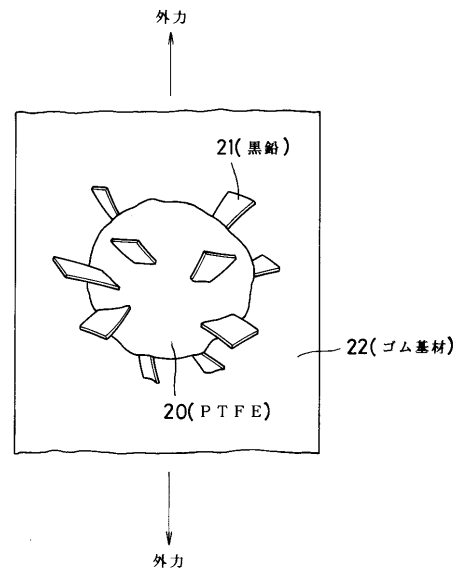
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 1 0 M 107:38	C 1 0 M 169/04	
C 1 0 M 149:08)	C 1 0 M 103:02	Z
C 1 0 N 20:00	C 1 0 M 107:38	
C 1 0 N 20:06	C 1 0 M 149:08	
C 1 0 N 30:06	C 1 0 N 20:00	A
C 1 0 N 40:34	C 1 0 N 20:06	Z
C 1 0 N 50:08	C 1 0 N 30:06	
	C 1 0 N 40:34	
	C 1 0 N 50:08	

(56) 参考文献 特開平 3 - 2 6 4 9 7 2 (J P , A)

特開平 4 - 7 6 0 4 5 (J P , A)

特開平 4 - 8 5 3 4 9 (J P , A)

特開平 6 - 5 0 3 4 6 (J P , A)

特開平 4 - 7 6 0 3 0 (J P , A)

特開平 5 - 1 1 7 4 7 8 (J P , A)

特開平 5 - 3 0 1 2 9 4 (J P , A)

特開平 6 - 1 8 4 3 8 5 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

F16J 15/16-15/43

C09K 3/10-3/12

C10M103/02

C10M107/00

C10M107/38

C10M107/42

C10M107/50

C10M125/02

C10M149/08

C10M169/04

C10N 20:00

C10N 20:04-20:06

C10N 30:06

C10N 40:34

C10N 50:08