(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-67831 (P2004-67831A)

10

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.C1. ⁷	F 1			テーマ	·コード (参考)	
CO8L 23/08	CO8L	23/08		3 J O	48		
B29B 7/02	B 2 9 B	7/02		4 F O	71		
CO8J 5/00	C081	5/00 C	EES	4 F 2	O 1		
F 1 6 F 15/08	F 1 6 F	15/08	D	4 J O	02		
// B29K 9:00	B 2 9 K	9:00					
		審査請求	未請求	請求項の数 9	OL	全 17	頁)
(21) 出願番号	特願2002-227826 (P2002-227826)	(71) 出願人	000004	178			
(22) 出願日	平成14年8月5日 (2002.8.5)		JSR	株式会社			
			東京都	中央区築地五丁	目6番10)号	
		(74) 代理人	100094	190			
			弁理士	小島 清路			
		(74) 代理人	100111	752			
			弁理士	谷口 直也			
		(72) 発明者	樋口	元治			
			東京都	中央区築地二丁	目11番2	24号	ジ
			ェイエ	スアール株式会社	生内		
		(72) 発明者	岡 克	己			
			東京都	中央区築地二丁	111番2	24号	ジ
			ェイエ	スアール株式会			
			·				
					最終」	頁に続	<

(54) 【発明の名称】ゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】十分な耐熱性及び耐久性を有し、防振性能に優れたゴム組成物及びその製造方法 並びにゴム成形品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のゴム組成物は、(A)エチレン・ - オレフィン系共重合ゴムと、(B)(B-1)官能基含有(共)重合体に、該(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部を含有させることによって、上記(B-1)官能基含有(共)重合体を上記(B-2)金属化合物中の金属成分により架橋した架橋物と、を含有し、上記(A)エチレン・ - オレフィン系共重合ゴム及び上記(B-1)官能基含有(共)重合体の合計100質量部とした場合に、上記(A)エチレン・ - オレフィン系共重合の含有量が50~99質量部、上記(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量が1~50質量部である。

【選択図】 なし

20

30

40

50

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴムと、(B)(B-1)官能基含有(共)重合体に、該(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部を含有させることによって、上記(B-1)官能基含有(共)重合体を上記(B-2)金属化合物中の金属成分により架橋した架橋物と、を含有し、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴム及び上記(B-1)官能基含有(共)重合体の合計100質量部とした場合に、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合の含有量が50~99質量部、上記(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量が1~50質量部であることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】

上記(B-1)官能基含有(共)重合体を構成する(共)重合体は、スチレン・ブタシエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム若しくはエチレン・プロピレン・ジエンゴム又はこれらの水添物である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】

上記(B-1)官能基含有(共)重合体に含まれる官能基は、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、ハロゲン、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載のゴム組成物。

【請求項4】

上記(B-2)金属化合物は、金属無機化合物及び/又は有機金属塩である請求項1乃至3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項5】

上記(B-1)官能基含有(共)重合体と、上記(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部と、を加熱混合することにより(B)架橋物を調製し、次いで、該(B)架橋物と、上記(A)エチレン- ・オレフィン系共重合ゴムと、を混合することにより得られる請求項1乃至4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれかに記載のゴム組成物中の上記(A)エチレン・ ・オレフィン 系共重合ゴムを、架橋剤により架橋してなることを特徴とするゴム成形品。

【請求項7】

(B-1)官能基含有(共)重合体と、該(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部と、を加熱混合することにより(B)架橋物を調製し、次いで、上記(B-1)官能基含有(共)重合体及び(A)エチレン-オレフィン系共重合ゴムの含有量の合計100質量部とした場合、上記(A)エチレン-オレフィン系共重合の含有量が50~99質量部、上記(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量が1~50質量部となるように、上記(B)架橋物と、上記(A)エチレン-オレフィン系共重合ゴムと、を混合することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項8】

(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴム及び(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量の合計を100質量部とした場合、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合が50~99質量部、上記(B-1)官能基含有(共)重合体が1~50質量部となり、且つ、上記(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して、(B-2)金属化合物の含有量が0.05~5質量部となるように、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴムと、上記(B-1)官能基含有(共)重合体と、上記(B-2)金属化合物と、を加熱混合することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項1乃至5のいずれかに記載のゴム組成物に、架橋剤を加えて上記(A)エチレン・

- オレフィン系共重合ゴムを架橋することを特徴とするゴム成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品及びその製造方法に関する。更に詳しくは、十分な耐熱性及び耐久性を有し、防振性能に優れたゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品及びその製造方法に関する。本発明のゴム組成物及び成形品は、各種の工業用途、例えば、エンジンマウント、マフラーハンガー等の防振ゴム類、ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース類及びホースカバー類、パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、O・リング、オイルシール等のシール類、ベルト、ライニング、ダストブーツ等の工業用品、土木建材、燃料電池、電子部品、航空機及び自動車等の部品等に利用することができる。また、他の熱可塑性樹脂又はゴムの改質剤の用途にも利用することができる。

[0002]

【従来の技術】

ジエン系ゴム、特に天然ゴム(NR)は、十分な機械特性を有し、疲労特性に優れている。そこで従来より、ジエン系ゴムは防振ゴム等として多用されている。そして、防振ゴムは高温状態等、種々の過酷な環境で使用されることが多い。例えば、エンジンマウントでは、エンジンルーム内の温度上昇により高温状態となる。このような高温状態となる環境で使用される防振ゴムは、防振性能と耐熱性の双方が要求される。しかし、ジエン系ゴムは耐熱性の点で十分とは言い難いことから、高温状態となる環境で使用することが困難であり、用途が限定されるという問題がある。

[0003]

一方、エチレン・ - オレフィン系共重合ゴムは、耐熱性、耐候性等が良好である。そのため、エチレン・ - オレフィン系共重合ゴムは、自動車部品、電線被覆材、電気絶縁材、一般工業用ゴム製品、土木建築資材等、広範な用途において使用されている。また、ポリプロピレン、ポリスチレン等の各種プラスチックの改質剤等としても用いられている。しかし、エチレン・ - オレフィン系共重合ゴムは、機械特性、防振特性等が十分ではなく、例えば、防振ゴム、制振材等の用途に必要な性質を十分に満足するものは得られていない。

[0 0 0 4]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、十分な耐熱性及び耐久性を有し、防振性能に優れたゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明のゴム組成物は、(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴムと、(B)(B・1)官能基含有(共)重合体に、該(B・1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B・2)金属化合物0.05~5質量部を含有させることによって、上記(B・1)官能基含有(共)重合体を上記(B・2)金属化合物中の金属成分により架橋した架橋物と、を含有し、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴム及び上記(B・1)官能基含有(共)重合体の合計100質量部とした場合に、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合の含有量が50~99質量部、上記(B・1)官能基含有(共)重合体の含有量が1~50質量部であることを特徴とする。

[0006]

本発明のゴム組成物において、上記(B-1)官能基含有(共)重合体を構成する(共) 重合体は、スチレン・ブタシエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)若しくはエチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)又はこれらの水添物とすることができる。

20

30

40

20

30

40

50

本発明のゴム組成物において、上記(B-1)官能基含有(共)重合体に含まれる官能基は、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、ハロゲン、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基から選ばれる少なくとも1種とすることができる。

本発明のゴム組成物において、上記(B-2)金属化合物は、金属無機化合物及び/又は脂肪酸金属塩とすることができる。

本発明のゴム組成物は、上記(B-1)官能基含有(共)重合体と、上記(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部と、を加熱混合することにより(B)架橋物を調製し、次いで、該(B)架橋物と、上記(A)エチレン- ・オレフィン系共重合ゴムと、を混合することにより得られるものとすることができる。

[0 0 0 7]

本発明のゴム成形品は、本発明のゴム組成物中の上記(A)エチレン - オレフィン系 共重合ゴムを、架橋剤により架橋してなることを特徴とする。

[0008]

本発明のゴム組成物の製造方法は、(B-1)官能基含有(共)重合体と、該(B-1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して(B-2)金属化合物0.05~5質量部と、を加熱混合することにより(B)架橋物を調製し、次いで、上記(B-1)官能基含有(共)重合体及び(A)エチレン- - オレフィン系共重合ゴムの含有量の合計100質量部とした場合、上記(A)エチレン- - オレフィン系共重合の含有量が50~99質量部、上記(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量が1~50質量部となるように、上記(B)架橋物と、上記(A)エチレン- - オレフィン系共重合ゴムと、を混合することを特徴とする。

本発明の他のゴム組成物の製造方法は、(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴム及び(B・1)官能基含有(共)重合体の含有量の合計を100質量部とした場合、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合が50~99質量部、上記(B・1)官能基含有(共)重合体が1~50質量部となり、且つ、上記(B・1)官能基含有(共)重合体100質量部に対して、(B・2)金属化合物の含有量が0.05~5質量部となるように、上記(A)エチレン・・オレフィン系共重合ゴムと、上記(B・1)官能基含有(共)重合体と、上記(B・2)金属化合物と、を加熱混合することを特徴とする。

[0009]

本発明のゴム成形品の製造方法は、本発明のゴム組成物に、架橋剤を加えて上記(A)エチレン - オレフィン系共重合ゴムを架橋することを特徴とする。

[0010]

【発明の実施の形態】

以下に本発明について更に詳細に説明する。

< 1 > (A) エチレン - オレフィン共重合ゴム

本発明の上記(A)エチレン・ - オレフィン共重合ゴム(以下、単に「(A)成分」ということもある。)は、繰り返し単位として、エチレン単位と、 - オレフィンからなる繰り返し単位とを有する。本発明のゴム組成物は、かかる(A)成分を含有することにより、ジエン系ゴム、特に天然ゴム(NR)と比較して、耐熱性及び耐候性を向上させることができる。上記(A)成分は、1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい

[0011]

上記 - オレフィンとして、通常は、炭素数3~12の - オレフィンを用いられる。上記 - オレフィンは、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル・1 - ペンテン、1 - ヘプテン、5 - メチル・1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - イネン、5 - エチル・1 - ヘキセン、1 - デセン、1 - ドデセン、及び3 - メチル・1 - ブテン等が挙げられる。この中で、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、及び1 - オクテンが好ましい。上記 - オレフィンは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用

30

50

してもよい。

[0012]

[0013]

上記(A)成分として具体的には、例えば、エチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・1・ブテン共重合ゴム、エチレン・1・ペンテン共重合ゴム、エチレン・1・ヘキセン共重合ゴム、エチレン・1・オクテン共重合ゴム等が挙げられる。また、更に非共役ジエン単位を有する共重合ゴムとしては、エチレン・プロピレン・5・エチリデン・2・ノルボルネン等が挙げられる。

[0014]

本発明のゴム組成物中の上記(A)成分の含有量は、上記(A)成分及び後述の(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量の合計を100質量部とした場合、40~99質量部、好ましくは55~99質量部、更に好ましくは65~97質量部、より好ましくは70~97質量部、特に好ましくは75~97質量部、最も好ましくは80~95質量部である。上記(A)成分の含有量が40質量部未満では、十分な耐熱性及び耐候性が得られないので好ましくない。一方、上記(A)成分の含有量が99質量部を越えると、後述の(B-1)官能基含有(共)重合体の含有量が少なくなりすぎる結果、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができないので好ましくない。

[0 0 1 5]

< 2 > (B - 1) 官能基含有(共)重合体

本発明のゴム組成物に含まれる上記(B)架橋物を構成する上記(B-1)官能基含有(共)重合体(以下、単に「(B-1)成分」ということもある。)は、重合体中に官能基が含まれている構造を有する重合体である。かかる(B-1)成分を含有することにより、静動比を向上させると共に、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができる。これは、後述する(B-2)金属化合物中の金属による金属架橋が生じる結果と考えられる。上記(B-1)成分は、1種単独で用いてもよく、又は2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、母体となる(共)重合体は同じで官能基が異なる2種以上を用いてもよく、又は母体となる(共)重合体は異なるが、官能基が同じである2種以上を用いてもよい。

[0016]

上記(B-1)成分を構成する(共)重合体の種類、構造については特に限定はない。上記(共)重合体は、単独重合体でもよく、共重合体でもよい。上記(共)重合体として、例えば、SBR、BR、NBR、EPDM等が挙げられる。また、SBR、BR、NBR又はEPDM等の(共)重合体に部分的又は選択的に水素添加した水添物も、上記(共)重合体として用いることができる水添物としては、例えば、スチレンエチレン・プテンスチレン水添プロック共重合体、芳香族ビニ

30

40

50

[0017]

この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti,Zr,Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-401733203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。尚、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。

[0018]

上記(B・1)成分に含まれる官能基としては、後述する(B・2)金属化合物に含まれる金属と金属架橋できる性質を有していれば特に限定はない。かかる官能基としては、例えば、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン酸基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素又は要素のうちの1種又は2種以上)、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。ここで、上記カルボキシル基には、通常のカルボキシル基(-COOH)だけでなく、加水分解によりカルボキシル基を生じる基、例えば、以下に示す無水カルボキシル基、エステル基、アミド基等も含まれる。また、上記官能基の位置についても特に限定はなく、末端に位置してもよく、あるいは、末端以外の箇所に位置してもよい。

[0019]

【化1】

[0020]

上記(B-1)成分として具体的には、カルボン酸変性エチレンプロピレンジエン三元共重合体(EPDM)、特に無水マレイン酸変性エチレンプロピレン共重合体(EPM)の1種又は2種以上が好ましく挙げられる。

[0021]

上記(B-1)成分を得る方法、即ち、(共)重合体中に官能基を含有させる方法は特に限定はない。例えば、(1)官能基を有する重合開始剤を用いて重合を行うことにより導入する方法、(2)官能基を有する不飽和単量体を反応させることにより導入する方法、及び(3)(共)重合体の活性点に官能基を有する重合停止剤を反応させることにより導

30

50

入する方法等が挙げられる。また、上記の各方法は単独で行ってもよく、又は上記の方法 を組み合わせて行ってもよい。

[0022]

本発明のゴム組成物中の上記(B-1)成分の含有量は、上記(A)成分及び上記(B-1)成分の含有量の合計を100質量部とした場合、1~60質量部、好ましくは1~50質量部、好ましくは1~45質量部、更に好ましくは3~35質量部、より好ましくは3~35質量部、特に好ましくは3~25質量部、最も好ましくは5~20質量部である。上記(B-1)成分の含有量が1質量部未満では、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができないので好ましくない。一方、上記(B-1)成分の含有量が60質量部を越えると、十分な耐熱性及び耐候性が得られないので好ましくない。尚、上記(B-1)成分の含有量とは、本発明の上記(B)架橋物を得る際に使用した上記(B-1)成分の量を意味する。

[0 0 2 3]

< 3 > (B - 2) 金属化合物

本発明では、上記(B-2)金属化合物(以下、単に「(B-2)成分」ということもある。)を含有することにより、静動比を向上させると共に、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができる。これは上記のように、上記(B-1)成分との間で金属架橋を形成するためと考えられる。尚、本発明において、「(B-2)金属化合物を含有する」とは、ゴム組成物中で金属化合物の形で存在する場合だけでなく、金属化合物として添加し、ゴム組成物中でイオン状態に解離して存在している場合も含む。

[0024]

上記(B-2)成分としては、添加後、金属イオンを生じさせることができる限り、その種類には特に限定はない。例えば、金属無機化合物でも有機金属塩でもよい。また、上記(B-2)成分は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。即ち、金属無機化合物又は有機金属塩を1種単独又は2種以上併用してもよく、金属無機化合物の1種以上と有機金属塩の1種以上とを併用してもよい。上記金属無機化合物としては、例えば、金属酸化物、金属水酸化物等の1種又は2種以上が挙げられる。また、金属の種類についても特に限定はなく、例えば、上記金属無機化合物として、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム等)化合物、アルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム、バリウム等)化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、鉄化合物及びチタン化合物等から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。上記金属無機化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0 0 2 5]

上記有機金属塩としては、例えば、脂肪酸金属塩等が挙げられる。かかる脂肪酸金属塩は、均一に分散し易いの種々の構造の脂肪酸の種類については特に限定はなく、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸等の種々の構造の脂肪酸を使用することができる。通常、上記脂肪酸とは13~23、より好ましくは5~25、更に好ましくは10~23、より好酸とくは13~23の脂肪酸が挙げられる。上記脂肪酸として具体的には、ステアリン酸属塩のが受けられる。また、全属塩の種類についても特に限定はない。例えば、アルカリ金属塩のカリウム塩、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、バリウム塩、ナトリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カリウム塩、ナトリウム塩、が酸アルカリ金属塩(カリウム塩、ナトリウム塩、が酸アルカリ金属塩(カリウム塩、ナトリウム塩、が酸アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、バリウム塩、カルシウム塩等)、脂肪酸アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、バリウム塩、カルシウム塩等)、脂肪酸アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、バリウム塩、カルシウム塩等)、脂肪酸アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、バリウム塩、カルシウム塩でが受ける。また、上記脂肪酸金属塩としてより具体的には、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

[0026]

本発明において、上記(B - 2)成分の割合は、上記(B - 1)成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 ~ 5 質量部、好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 質量部、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 質量部、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 5 質量部、特に好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 5 質量部、

30

50

(8)

最も好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 3 質量部である。上記(B - 2) 成分の割合が 0 . 0 5 質量部未満であると、上記(B - 1) 成分との金属架橋が十分に進まず、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性の改善が十分でないことから好ましくない。一方、上記(B - 2) 成分の割合が 5 質量部を越えると、金属架橋が進み過ぎて、常態時の強度及び伸びの低下を招くので好ましくない。

[0027]

上記(B-2)成分として、上記金属無機化合物の少なくとも1種と、脂肪酸金属塩等の上記有機金属塩の少なくとも1種とを併用してもよい。また、上記金属無機化合物と脂肪酸金属塩等の上記有機金属塩とを併用する場合、両者の割合については特に限定はなく、要求されるゴム組成物の特性に応じて種々の範囲とすることができる。上記金属無機化合物と脂肪酸金属塩等の上記有機金属塩との割合は、通常、重量比率で1:(1~10)であり、より好ましくは1:(1~7)、更に好ましくは1:(1~5)である。

[0 0 2 8]

< 4 > (B) 架橋物

本発明のゴム組成物に含まれる上記(B)架橋物(以下、単に「(B)成分」ということもある。)は、上記(B - 1)成分を上記(B - 2)成分中の金属成分によって架橋した成分である。該(B)成分は、通常、上記(B - 1)成分と上記(B - 2)成分とを加熱混合することにより得られる。この場合の条件については特に限定はなく、必要に応じて種々の条件とすることができる。通常、加熱温度は150~220、好ましくは150~200である。また、混合時間は通常5分以内、好ましくは1~5分である。かかる範囲とすることにより、上記(B - 1)成分の金属架橋が好適に進行し、静動比を向上させると共に、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができるので好ましい。また、混合方法としては、バンバリーミキサーに代表される密閉型混合機、連続的に混合可能な押出機等を用いることができる。

[0029]

< 5 > その他の成分

更に、本発明のゴム組成物では、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記(A)成分及び(B-1)成分以外のゴム成分を含んでいてもよい。このようなゴム成分としては、例えば、官能基を有しないSBR、BR、イソプレンゴム(IR)、NR等が挙げられる。もっとも、NRを多量に配合すると、ゴム組成物の耐熱性が低下するおそれがあることから、NRを含有させる場合、その含有量は15質量部以下とすることが好ましい。また、本発明のゴム組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の添加剤を必要に応じて適宜添加することができる。上記添加剤としては、例えば、本発明の(B-2)成分に該当する脂肪酸金属塩以外の脂肪酸塩、補強剤、ゴム用伸展油、充填剤、架橋和、架橋促進剤及び架橋活性化剤等が挙げられる。

[0030]

本発明の(B - 2)成分に該当する脂肪酸金属塩以外の脂肪酸塩としては、例えば、脂肪酸アンモニウム塩等が挙げられる。上記脂肪酸の種類については特に限定はなく、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸等の種々の構造の脂肪酸を使用することができる。通常、上記脂肪酸として、炭素数 1 ~ 2 5、好ましくは 5 ~ 2 5、更に好ましくは 1 0 ~ 2 3、より好ましくは 1 3 ~ 2 3 の脂肪酸が挙げられる。上記脂肪酸として具体的には、ステアリン酸等が挙げられる。かかる脂肪酸塩を含有することにより、上記(B - 2)成分を均一に分散させることができるので好ましい。

[0031]

上記補強剤としては、カーボンブラック及びシリカ等を使用することができる。また、上記補強剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。例えば、上記カーボンブラック又はシリカを単独で用いてもよく、シリカとカーボンブラックとを併用してもよい。

[0032]

上記カーボンブラックの種類等は特に限定されず、ファーネスブラック、アセチレンブラ

30

40

50

ック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等が挙げられる。これらのうちでは特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、M T 、 S R F 、 G P F 、 M A F 、 F E F 、 S A F 、 I S A F 、 I S A F ・ H S 、 I S A F ・ L S 、 I I S A F ・ H S 、 H A F ・ H S 、 H A F ・ L S 等が挙げられる。これらのカーボンブラックは 1 種のみを用いてもよいし、 2 種以上を併用することもできる。また、 A S T M D 3 0 3 7 ・ 8 1 に準拠して B E T 法により測定したカーボンブラックの窒素吸着比表面積は特に限定されないが、架橋ゴムの引張強度等を十分に向上させるためには、 5 ~ 2 0 0 m 1 / 1 0 0 g 、 特に 5 0 ~ 1 5 0 m ² / g であることが好ましい。また、カーボンブラックの D B P 吸着量も特に限定されないが、 架橋ゴムの強度等を十分に向上させるためには、 5 ~ 3 0 0 m 1 / 1 0 0 g 、 特に 5 0 ~ 2 0 0 m 1 / 1 0 0 g 、 更には 8 0 ~ 1 6 0 m 1 / 1 0 0 g であることが好ましい。

[0033]

上記シリカとしては、一般に合成ゴムの明色補強配合剤として用いられているものを使用することができる。その種類等は特に限定されず、湿式法ホワイトカーボン、乾式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ等を使用することができる。これらのうちでは、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。これらのシリカ系化合物は、それぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。シリカのASTMD3037-81に準拠してBET法により測定した窒素吸着比表面積は特に限定されないが、通常、50~400m² / g、特に50~220m² / g、更には70~220m² / gであることが好ましい。

[0034]

上記ゴム用伸展油としては、石油系配合油であるパラフィン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等を使用することができる。このゴム用伸展油としては、パラフィン系のプロセスオイルが好ましい。

[0035]

上記充填剤としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等を適量配合することができる。

[0036]

上記架橋剤としては、ジクミルパーオキシド、ジ・t・ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄等の硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄等のハロゲン化硫黄、p・キノンジオキシム、p,p'・ジベンゾイルキノンジオキシム等のキノンジオキシム、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4,4'・メチレンビス・o・クロロアニリン等の有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等を使用することができる。架橋剤は各々の種類のうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもでき、異なった種類のものを併用することもできる。

[0037]

架橋促進剤としては、以下の各種のものを使用することができる。

(a) N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N - オキシエチレン - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N , N , N - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤、

(b) ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等 のグアニジン系架橋促進剤、

(c) チオカルボアニリド、ジオルトトリルチオウレア、エチレンチオウレア、ジエチル チオウレア、トリメチルチオウレア等のチオウレア系架橋促進剤、

(d)2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩、2-メルカプトベンゾチアゾールシクロヘキシルアミン塩、2-(2,4-ジニトロフェニルチオ)

30

40

50

ベンゾチアゾール等のチアゾール系架橋促進剤、

(e) テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テト ラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレン チウラムテトラスルフィド等のチウラム系架橋促進剤、

(f)ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ・n・ブチルジチオカルバミン酸サトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジェテルジチオカルバミン酸亜鉛、ジェー・ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸はレン、ジメチルジチオカルバミン酸鉄、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアミン、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン、メチルペンタメチレンジチオカルバミン酸系架橋促進剤、

(g) イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛等のキサントゲン酸系架橋促進剤。

[0 0 3 8]

上記架橋促進剤は各々の種類のうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。尚、有機過酸化物を架橋剤として使用し、これに少量(有機過酸化物100質量部に対して1~5質量部、特に2~4質量部)の硫黄を架橋助剤として組み合わせて用いることもできる。

[0039]

上記架橋活性化剤としては、ステアリン酸等の高級脂肪酸及び酸化亜鉛等を使用することができる。酸化亜鉛としては、表面活性が高く、粒径が 5 μ m 以下のものが好ましい。そのような酸化亜鉛としては、粒径が 0 . 0 5 ~ 0 . 2 μ m の活性亜鉛華、あるいは 0 . 3 ~ 1 μ m の亜鉛華等が挙げられる。また、アミン系の分散剤又は湿潤剤により表面処理した酸化亜鉛等を使用することもできる。これらの架橋活性化剤は、各々の種類のうちの 1 種のみを用いてもよいし、 2 種以上を併用することもでき、異なる種類のものを併用することもできる。架橋活性化剤は、その種類により適宜の配合量とすることができる。

[0040]

尚、本発明のゴム組成物を得るための上記(A)成分、(B - 1)成分及び(B - 2)成分の混合パターンについては、上記(B - 1)成分を上記(B - 2)成分中の金属成分により金属架橋することができる限り特に限定はない。例えば、上記(A)成分と上記(B - 1)成分とを混合し、得られた混合物と、上記(B - 2)成分とを加熱混合してもよい。また、上記(A)成分と上記(B - 2)成分とを混合し、得られた混合物と、上記(B - 1)成分とを加熱混合してもよい。更に、上記(A)成分、(B - 1)成分及び(B - 2)成分を同時に加熱混合してもよい。

[0041]

< 6 > 用途・物性

本発明のゴム組成物は、上記構成を有することにより、十分な耐熱性及び耐久性を有すると共に、優れた防振性能を有する。例えば、実施例に記載の方法により測定した高温時(120)での引張強さ T_B が 5.2 M P a 以上、好ましくは 5.5 M P a 以上とし、切断時伸び E_B (%)が 1.75 %以上、好ましくは 1.80 %以上、更に好ましくは 1.90 %以上とすることができる。また、実施例に記載の方法により求めた静動比を 1.35 以下、好ましくは 1.3 以下とすることができる。更に、実施例に記載の方法により求めた硬さの変化 1.3 以下とすることができる。

[0042]

本発明のゴム組成物をゴム成形品とする場合、通常、本発明のゴム組成物を用いて所定形状に成形した後、架橋剤(過酸化物等)と、必要に応じて架橋助剤(硫黄等)とを加えて上記(A)成分の架橋を行う。本発明のゴム成形品は、架橋剤により、本発明のゴム組成

30

40

50

物中の上記(A)成分の架橋を行うことにより得られるものである。例えば、本発明のエンジンマウント用防振ゴムは、本発明のゴム組成物を用いてエンジンマウントの形状に成形した後、架橋剤(過酸化物等)と、必要に応じて架橋助剤(硫黄等)とを加えて上記(A)成分の架橋を行って、エンジンマウント用防振ゴムとする。上記架橋剤及び上記架橋助剤は、上述の架橋剤及び架橋助剤を用いることができる。

[0043]

本発明のゴム成形品としては、例えば、例えば、エンジンマウント、マフラーハンガー等の防振ゴム類、ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース類及びホースカバー類、パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、O・リング、オイルシール等のシール類、ベルト、ライニング、ダストブーツ等が挙げられる。上記のように、本発明のゴム組成物は、十分な耐熱性及び耐久性を有すると共に、優れた防振性能を有することから、本発明のゴム成形品としては、防振ゴム、特に、エンジンマウント用防振ゴムのように、高温状態となる環境下で使用する防振ゴムに好適である。

[0 0 4 4]

<7>ゴム組成物及び成形品の製造方法

本発明のゴム組成物の製造方法では、上記(B-1)成分と上記(B-2)成分とを加熱混合して上記(B)架橋物を調製する。これにより、上記(B-1)成分を金属架橋させることができるので好ましい。上記(B-1)成分と上記(B-2)成分とを加熱混合する場合の条件については特に限定はなく、必要に応じて種々の条件とすることができる。 通常、加熱温度は150~220 、好ましくは150~200 である。また、混合時間は通常5分以内、好ましくは1~5分である。かかる範囲とすることにより、上記(B-1)成分の金属架橋が好適に進行し、静動比を向上させると共に、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができるので好ましい。また、混合方法としては、バンバリーミキサー又はミキシングロール等を用いて混合する方法等が挙げられる。この段階で、必要に応じて他の成分を添加し、混合してもよい。

[0045]

次いで、上記方法により得られた混合物と、上記(A)成分とを混合する。この場合の混合条件についても特に限定はない。通常、加熱温度は50~100 、好ましくは60~80 である。また、混合時間は通常5分以内、好ましくは1~5分である。また、この段階でも、必要に応じて他の成分を添加し、混合してもよい。

[0046]

また、本発明の他のゴム組成物の製造方法のように、上記(A)成分、上記(B-1)成分、及び上記(B-2)成分を同時に加熱混合してもよい。かかる混合によっても、上記(B-1)成分を金属架橋させることができるので好ましい。この場合の加熱混合する場合の条件については特に限定はなく、必要に応じて種々の条件とすることができる。通常、加熱温度は150~220 、好ましくは150~200 である。また、混合時間は通常5分以内、好ましくは1~5分である。かかる範囲とすることにより、上記(B-1)成分の金属架橋が好適に進行し、静動比を向上させると共に、高温時の物性、特に高温時の伸び及び伸張疲労性を改善することができるので好ましい。また、混合方法としては、上記の同様の方法で行うことができる。

[0 0 4 7]

その他、上記(A)成分、上記(B-1)成分、及び上記(B-2)成分の混合パターンについては、上記(B-1)成分を上記(B-2)成分により架橋することができる限り特に限定はない。例えば、上記(A)成分と上記(B-1)成分とを混合し、得られた混合物と、上記(B-1)成分とを加熱混合してもよい。また、上記(A)成分と上記(B-2)成分とを混合し、得られた混合物と、上記(B-1)成分とを加熱混合してもよい

[0048]

その後、必要に応じて過酸化物とを混練りすることにより、上記(A)成分の架橋を行うことができる。この場合の混練り条件としては、通常、温度は40~80 、好ましくは

5 0 ~ 7 0 であり、混練り時間は通常 1 0 分以内、好ましくは 5 分以内である。また、 この段階において、その他の添加剤を配合してもよい。

[0049]

本発明のゴム成形品の製造方法は、本発明のゴム組成物と架橋剤とを混合することにより 、本発明のゴム組成物中の上記(A)成分の架橋を行うことにより得られるものである。 この場合、必要に応じて架橋助剤を加えてもよい。上記架橋剤及び上記架橋助剤は、上述 の架橋剤及び架橋助剤を用いることができる。この場合の混合条件としては、通常、温度 は 4 0 ~ 8 0 、好ましくは 5 0 ~ 7 0 であり、混合時間は通常 1 0 分以内、好ましく は5分以内である。混合方法としては、バンバリーミキサ又はミキシングロール等を用い て混合する方法等が挙げられる。また、この段階において、その他の添加剤を配合しても よい。

[0050]

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例 に何ら制約されるものではない。また、実施例中の「%」及び「部」は、特に断らない限 り重量基準である。

(1)ゴム組成物の調製

以下に示す配合成分を表1に記載した割合で1.7リットルのバンバリーミキサー及び6 イン チ の オ ー プ ン ロ ー ル で 混 練 り し 、 各 ゴ ム 組 成 物 を 得 た 。 即 ち 、 以 下 の 配 合 成 分 中 、 (B - 1)成分及び(B - 2)成分をバンバリーミキサーを用いて 1 8 0 で 3 分間混練り して(B)架橋物を得た。次いで、該(B)架橋物と(A)成分及びその他の成分とを 7 で 5 分間混練りして、混合物 1 を得た。その後、該混合物 1 とその他の成分である架 橋剤及び架橋助剤とを上記オープンロールにより、50~70 で5分間混練りして、実 施例1~8及び比較例1~5の各ゴム組成物を得た。

[0051]

(A)成分

- 1 E P D M : J S R 社製 商品名「T 7 5 0 1 E F 」
- 天然ゴム; RSS1号(国際規格)
- (B-1)成分
 - 無水マレイン酸変性EPM;JSR社製 商品名「T7761P」 1
 - カルボン酸変性EPDM;JSR社製 試作カルボン酸変性EPDM
- (B-2)成分
 - 酸化亜鉛;白水化学工業社製 商品名「酸化亜鉛2種」 1
 - 2 ステアリン酸亜鉛;和光純薬工業社製 商品名「ステアリン酸亜鉛」
 - 水酸化マグネシウム;協和化学工業社製 商品名「キスマ 5 NH」
- 4 ム」

その他の成分

老化防止剤;チバガイギー社製 商品名「イルガノックス1010」

大内新興化学工業社製 商品名「ノクラックMB」

- ステアリン酸;花王社製 商品名「ルナックS30」
- 3 M A F カーボン ; 東 海 カーボン 社 製 商 品 名 「 シー ス ト 1 1 6 」
- 軟化剤;出光興産社製 商品名「ダイアナプロセスPW380」 4
- 5 架橋剤;日本油脂社製 商品名「パークミルD 40」
- 6 架橋助剤;鶴見化学工業社製商品名「イオウ」

[0 0 5 2]

(2)性能評価

上記の方法により調製した実施例及び比較例の各ゴム組成物を170 のプレス成型機に より、プレス圧 1 5 0 k g f / c m² の圧力下で 1 0 分間加熱して、厚さ 2 m m の試験片 (加硫シート)を作製した。また、以下の粘弾性試験に用いた試験片(加硫サンプル)は 10

20

30

40

、上記の方法により調製した実施例及び比較例の各ゴム組成物を 1 0 分間加熱することにより作製した。そして、得られた試験片を用い、以下に記載の方法により、性能評価を行った。その結果を表 2 に示す。

[0053]

1 引張試験

2 硬さ試験

J I S K 6 2 5 3 に準拠し、試験片のスプリング硬さ(デュロメーター A 硬度)を測定した。

3 粘弾性(RDA)試験

JIS K6394に準拠し、ブロック状の試験片を用い、レオメトリックス社製「レオメトリックスダイナミックアナライザー(RDA)」により、動的歪0.5%、温度25の条件で、1Hz及び70Hzでの動的弾性率を測定した。そして、以下の式により、静動比を算出した。

静動比=(70Hz時の動的弾性率)/(1Hzの動的弾性率)

4 伸張疲労試験

インフィニットニシ社製、16連ゴム疲労試験機にて、3号型試験片を用い、初期ひずみ0%、伸張率100%、温度120 の条件で繰り返し伸張疲労を実施し、破断回数を測定した。

5 耐熱老化性試験

JIS К 6 2 5 7 に準拠し、 1 4 0 、 2 0 0 時間の条件でノーマルオーブン法にて耐熱老化性試験を行い、硬さの変化 А н (ポイント)、引張強さ Т в 及び破断時伸び E в の変化(A c 、(%))を算出した。この A c 及び A н が 0 に近いほど、耐熱性に優れていることになる。

[0054]

【表1】

10

表

					ί,									
					胀	施例						比較例		
		-	2	3	4	5	9	7	8	1	2	દ	4	5
€	T7501EF(カッコ内はゴム分)	112 (80)	112 (80)	112 (80)	112 (80)	112 (80)	126 (90)	112 (80)	112 (80)	140 (100)	112 (80)	140	112 (80)	
	天然ゴム(RSS3号)												20	100
	T7761P	20	20	20	20	20	10				20			
(B-1)	試作カルボン酸変性EPDM							20						
	無水マレイン酸変性SEBS								20					
	酸化亜鉛2種	0.1	0.02	0.2	0.1		0.05	0.1	0.1			0.1		
(c)	ステアリン酸亜鉛	0.45	60'0	6.0	0.45		0.225	0.45	0.45			0.45		
7 9	酸化マグネシウム					0.1								
	ステアリン酸Mg					0.45								
	老防 #1010				2									
	老防 MB				4									
<u></u>	酸化亜鉛2種	5	ഹ	5	IJ	ĸ	rc.	ഥ	ಬ	ည	ಬ	വ	5	ಬ
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	カーボン MAF	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
······	オイル PW380	13	13	ಧ	13	೯	φ.	೮	13	വ	13	ß	8	45
·····	ジクミルパーオキサイド(40%品)	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75
	硫黄	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
							4							

10

20

30

40

[0 0 5 5]

【表2】

				釆	施例						比較例		
	-	2	3	4	5	9	7	8	1	2	3	4	2
引張り試験 常態物性 T _B (MPa)	18.5	16.4	17.5	19.4	17.6	16.4	19.5	18.1	18.9	16.9	17.9	16.5	14.9
E _B (%)	350	340	350	380	360	340	410	370	390	340	370	410	370
高温(120°C)物性 T _B (MPa)	7.1	6.8	6.5	6.9	5.9	5.9	6.3	6.2	5.2	4.3	5	4.1	5.9
E _B (%)	210	210	200	230	210	220	240	230	170	160	170	210	330
硬さ試験 Hs	61	62	61	62	61	58	19	62	57	60	57	52	47
粘弹性試験 静動比	1.24	1.24	1.25	1.24	1.26	1.24	1.30	1.30	1.29	1.33	1.31	1.25	1.24
	430	3,130	1,530	4,980	009	009	7370	1450	650	450	540	840	7780
	19,130	11,910	6,790	18,110	5980	870	13600	11200	1,070	540	650	1590	0096
伸張疲労試験 n=3~5	35,980	17,740	30,140	27,050	6580	1150	13600	11730	3,960	1,080	2,560	3330	12420
					19740	11430	27030	23030				7070	16090
												8970	16540
耐熱老化性 Ac(TB) (%)	-37	-29	-33	-5	-18	-29	-46	-23	-46	-51	-44	-36	
Ac(EB) (%)	-23	-21	-17	₋	-	-18	-39	-15	-31	-39	-34	99-	*
AH (ポイント)	+3	+3	+3	+4	+3	+3	+5	+4	+4	+4	+4	+38	

、;硬化劣化により測定不可

30

10

20

40

[0056]

Ø

表

表 1 及び表 2 より、本発明の範囲内である実施例 1 ~ 8 はいずれも、引張試験、硬さ試験、静動比、伸張疲労試験及び耐熱老化試験の値が好適な範囲にあり、防振特性、耐久性及び耐熱性のバランスに優れたゴム組成物であることが分かる。

[0057]

一方、表 1 及び表 2 より、単なる E P D M のみで構成される比較例 1 は、耐熱老化試験は実施例とほぼ同程度の値を示し、耐熱性に優れている反面、引張試験において E B 、特に

高温時のEBの値が小さい。また、伸張疲労試験の値も小さいことから、耐久性も十分でないことが分かる。また、天然ゴムのみで構成される比較例5は、比較例1とは逆に、引張試験においてEB、特に高温時のEBの値が大きく、静動比が小さいことから、防振特性に優れている反面、耐熱老化性試験では硬化劣化を引き起こし、耐熱性に劣ることが分かる。更に、単にEPDMと天然ゴムとを併用したに過ぎない比較例4では、防振特性に若干改善傾向が認められるが、伸張疲労試験の値が小さく、耐熱老化性試験のAHが大きいことから、耐久性及び耐熱性に依然として劣るものであることが分かる。

[0058]

また、(B-2)成分を含有しない比較例2及び(B-1)成分の含有量が少なすぎる比較例3では、比較例1と同様に、耐熱性に優れている反面、引張試験においてEB、特に高温時のEBの値が小さい。また、伸張疲労試験の値も小さいことから、耐久性も十分でないことが分かる。よって、耐熱性、耐久性及び防振特性の全てについて、バランスよく優れたゴム組成物とするには、(B-1)成分及び(B-2)成分を適切な含有量の範囲となるようにして併用することが重要であることが分かる。

[0059]

【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、上記構成を有することにより、防振性能に優れると共に、十分な耐熱性を有することから、本発明のエンジンマウント用防振ゴムのように、エンジンマウント等の高温状態となる環境において、好適に使用することができる。更に、本発明のゴム組成物の製造方法によれば、上記有用な作用効果を有するゴム組成物を容易に得ることができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭衛

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 3J048 AA01 BA01 BD07 EA01 EA15

4F071 AA12 AA13 AA15 AA78 AB11 AC09 AE02A AF15 AF25 AH07

AH16 BB03 BC01

4F201 AA09 AA45K AA46E AB03 AB16 BA01 BC12 BK01 BK15

4J002 AC032 AC072 AC082 AC112 BB051 BB151 BB152 BB201 BB232 DE056

DE066 DE106 DE116 DE146 EG026 EG036 EG046 FD010 FD020 FD140

FD146 FD150 GJ02 GM00