

(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2004-307622
(P2004-307622A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 9/00	C08L 9/00	3J059
C08K 3/04	C08K 3/04	4J002
C08K 3/06	C08K 3/06	
C08K 5/39	C08K 5/39	
C08K 5/47	C08K 5/47	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-102317 (P2003-102317)	(71) 出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22) 出願日	平成15年4月4日(2003.4.4)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	官路 浩忠 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
		最終頁に続く	

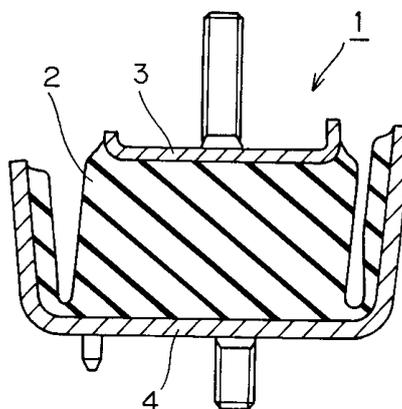
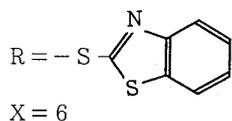
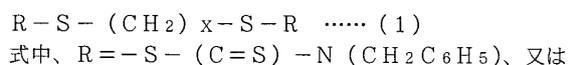
(54) 【発明の名称】 防振ゴム用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 動特性を向上し耐疲労性に優れ、同時に大荷重下での圧縮耐久性を向上する防振ゴム用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分100重量部に対して、硫黄を1.5重量部以上5.0重量部未満と、架橋剤として下記(1)式で示される化合物の少なくとも1種を0.1~2.0重量部、及び窒素吸着比表面積(N₂ SA)が100m²/g以下のカーボンブラックを含有してなる。

【化1】



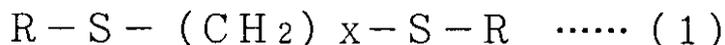
【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

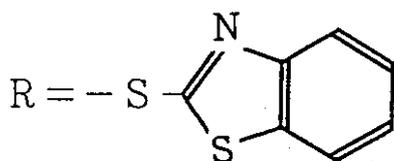
【請求項 1】

ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分 100 重量部に対して、
 硫黄を 1.5 重量部以上 5.0 重量部未満と、
 架橋剤として下記 (1) 式で示される化合物の少なくとも 1 種を 0.1 ~ 2.0 重量部、
 及び
 窒素吸着比表面積 (N₂ SA) が 100 m² / g 以下のカーボンブラックを含有して
 なる
 ことを特徴とする防振ゴム用ゴム組成物。

【化 1】



式中、R = -S-(C=S)-N(CH₂C₆H₅)、又は



$$X = 6$$

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車のエンジンマウントなどの防振ゴムに用いるのに適した防振ゴム用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車等の車両には、振動の吸収や騒音を低減するための防振ゴムが使用されている。この防振ゴムの中でも、自動車のエンジンを支持するエンジンマウントやショックアブソーバを支持するストラットマウントなどは、動特性や耐疲労性等の防振ゴムに必要な基本特性と、エンジンや車体などの大きな荷重による耐圧縮荷重性と熱負荷に対する耐久性との両立が求められている。

30

【0003】

従って、防振ゴムを構成するゴム材料である防振ゴム用ゴム組成物に対しても、良好な動特性（低動倍率化）や耐疲労性等の基本特性と、大荷重による耐圧縮荷重性や熱負荷に対する耐久性、すなわち圧縮永久歪を指標する特性がバランス良く向上することが望まれている。

【0004】

防振ゴム用ゴム組成物は、一般に動特性や耐疲労性の観点からゴム成分として天然ゴムまたは天然ゴムとジエン系合成ゴムとのブレンドが用いられ、このゴム成分に対して硫黄/加硫促進剤の比率を大きくし、加硫ゴム中のポリスルフィド架橋の割合を多くしているが、これは圧縮永久歪の悪化を招く結果となっている。一方で、圧縮永久歪を向上するには、硫黄/加硫促進剤の比率を小さくすると効果的であるが、この場合は耐久性が大きく悪化してしまい、二律背反の関係にある動特性、耐疲労性と圧縮永久歪とを配合剤の選択により両立させることは困難なものであった。

40

【0005】

従来より、配合剤によってゴム組成物の加工安定性やゴム特性を向上することが行われ、例えば、ゴム配合物に含まれる加硫剤が、ゴム 100 重量部に対して、a) 式：R₂-N-(C=S)-S-S-(CH₂)_X-S-S-(C=S)-NR₂ [式中、R =

50

($C_6H_5CH_2$)、 $X = 6$]で示される化合物 0.5 ~ 3.8 重量部、b) 硫黄 0.5 ~ 2 重量部、および c) 少なくとも 1 種の加硫促進剤 0.5 ~ 3.0 重量部を含んでなるジエンゴム配合物が開示されている(特許文献 1)。

【0006】

【特許文献 1】

特開 2001-2883 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献の発明では、加硫剤として a) 式に示される化合物、b) 硫黄、および c) 加硫促進剤を含むことでゴム組成物の加工安定性、引裂抵抗と磨耗抵抗、およびモジュラスの向上などのゴム特性を得ることはできるが、防振ゴム用ゴム組成物に求められる動特性や耐疲労性と圧縮永久歪との両立を実現することは困難であった。

10

【0008】

本発明は、動特性を向上し耐疲労性に優れ、同時に大荷重に耐える圧縮耐久性を向上した防振ゴム用ゴム組成物であり、自動車のエンジンマウントやストラットマウントなどの大きな圧縮荷重下で使用されても長期にわたり防振性能を維持することのできる自動車用防振ゴムに最適な防振ゴム用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らはゴム組成物に配合する加硫系配合剤について鋭意研究した結果、動特性、耐疲労性と圧縮永久歪との向上を、硫黄や加硫促進剤等の加硫系配合剤の減量と共に特定の架橋剤と分散性の良いカーボンブラックとを用いることで両立できることを見出し本発明を完成させた。

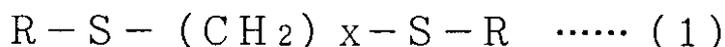
20

【0010】

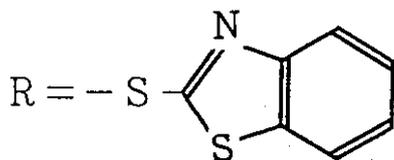
すなわち、本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分 100 重量部に対して、硫黄を 1.5 重量部以上 5.0 重量部未満と、架橋剤として下記(1)式で示される化合物の少なくとも 1 種を 0.1 ~ 2.0 重量部、及び窒素吸着比表面積(N_2SA)が $100 m^2 / g$ 以下のカーボンブラックを含有してなることを特徴とする。

【0011】

【化 2】



式中、 $R = -S-(C=S)-N(CH_2C_6H_5)$ 、又は



$X = 6$

40

【0012】

上記構成の防振ゴム用ゴム組成物によれば、硫黄配合量を 5 重量部未満とすることでゴム組成物の硫黄量の減量による圧縮永久歪の向上効果を発揮させ、この硫黄量の減量に伴う動特性、耐疲労性の悪化を特定の架橋剤と分散性の良いカーボンブラックを用いてゴム硬度を適正範囲に維持することで補い、ゴム組成物の動特性、耐疲労性と圧縮永久歪の向上という背反事象の両立を得ることができる。

【0013】

すなわち、本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、硫黄配合量を 1.5 以上 5.0 重量部未満

50

としてゴム組成物の架橋密度が従来の配合系と同程度となるように特定の架橋剤を添加することで、添加する硫黄量を減量することにより圧縮永久歪を向上させると共にゴム硬度を適正に維持して動特性の向上と耐疲労性を確保し、さらに窒素吸着比表面積 (N_2 SA) が $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるカーボンブラックを併用することで分散性を良好にして動特性の悪化を防ぐことができるものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

【0015】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分100重量部に対して、硫黄を1.5重量部以上5.0重量部未満、特定の架橋剤を0.1~1.5重量部、及び窒素吸着比表面積 (N_2 SA) が $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のカーボンブラックを含有してなるものである。 10

【0016】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム (NR) 及びジエン系合成ゴムが挙げられる。ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソプレンゴム (IR)、各種ポリブタジエンゴム (BR)、溶液重合及び乳化重合のステレンブタジエンゴム (SBR)、ブチルゴム (IIR)、アクリルニトリルブタジエンゴム (NBR) などが挙げられ、また末端変性されたBRやSBRを用いることもできる。

【0017】

本発明に用いられるゴム成分は、上記ジエン系ゴムのうちの1種あるいは2種以上をブレンドして用いることができ、強度、動特性、耐疲労性などの基本特性を確保することから天然ゴム単独或いは天然ゴムと上記ジエン系合成ゴムの1種以上とのブレンド配合を使用することが好ましい。 20

【0018】

天然ゴムとジエン系合成ゴムとをブレンドする場合は、そのブレンド比は特に制限されるものではないが、天然ゴムの強度、耐疲労性に優れる点、動的バネ定数を小さくして低動倍率化を示す利点を活用することから、天然ゴムを50重量部以上で用いることが好ましい。

【0019】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物に用いられる硫黄は、通常のゴム加硫用硫黄であればよく、例えば、5%オイル処理硫黄、ゴム用粉末硫黄 (JIS K 6222 規定) 等を用いることができる。 30

【0020】

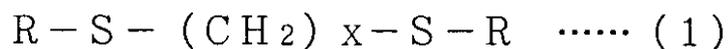
硫黄の配合量はゴム成分100重量部に対して、1.5以上、5.0重量部未満である。硫黄の配合量が1.5重量部未満では、ゴム組成物の架橋結合が不足してゴム弾性や強度、所定のゴム硬度が得られず動特性や耐疲労性が確保できない。このゴム硬度や動特性を向上するために、カーボンブラックを増量するとゴム組成物の動倍率を増大させ、また加硫促進剤を増加すると耐疲労性が低下し好ましくない。また、硫黄配合量が5.0重量部以上になるとゴム組成物中のジスルフィド結合やポリスルフィド結合の割合が増加し圧縮永久歪を向上することができなくなる。 40

【0021】

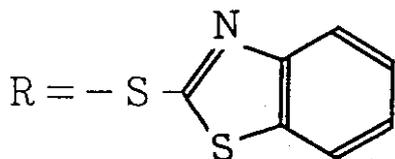
本発明の防振ゴム用ゴム組成物に用いられる架橋剤は、下記(1)式で示される化合物の1種又は両者を併用し用いることができる。

【0022】

【化3】



式中、 $R = -S-(C=S)-N(CH_2C_6H_5)$ 、又は



$$X = 6$$

10

【0023】

上記架橋剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して0.1~1.5重量部である。0.1重量部未満では硫黄の架橋鎖の分布を適正化することができず低硫黄化によるゴム組成物の剛性、動倍率、耐疲労性などのゴム特性の低下を補うことができず、1.5重量部を超えるとゴム組成物の架橋密度が上がりすぎ耐疲労性が低下する。

【0024】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物に用いられるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積(N_2 SA)が $100 m^2 / g$ 以下であることが好ましい。この窒素吸着比表面積(N_2 SA)はASTM D3037に準拠し測定されるものである。

20

【0025】

カーボンブラックの N_2 SAが $100 m^2 / g$ を超えると、粒径が小さくなりすぎ分散性が悪化し、動特性が大きく悪化し好ましくない。一方、粒径が大きくなりすぎるとゴムの補強性が得られず耐疲労性が低下するので、 N_2 SAが $30 m^2 / g$ 以上であるカーボンブラックを用いるのが好ましく、例えばHAF、FEF、GPF級のカーボンブラックが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0026】

カーボンブラックの配合量は、防振ゴムの用途によって変量されるもので特に規定されるものではないが、一般的には、ゴム成分100重量部に対してカーボンブラックが10~100重量部程度であり、本発明の目的を達成するための範囲において変量し用いられる。

30

【0027】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物においては、加硫促進剤が配合され用いることが好ましい。加硫促進剤としては、ゴム加硫用に通常用いられる公知のジベンゾチアジルスルフィド(DM)、2-メルカプトベンゾチアゾール(M)等のチアゾール系加硫促進剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CZ)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(NS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(DZ)等のスルフェンアミド系加硫促進剤の他にチウラム系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの各種加硫促進剤を適宜選択し、その単独又は2種以上を併用することができる。

40

【0028】

この加硫促進剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して、0.5~5重量部の範囲が好ましく、0.5重量部未満ではゴム組成物の耐へたり性の低下やゴム物性が低下して所定の静的バネ定数が得られず動倍率が増加して防振ゴムの動特性が得がたくなる。配合量が5重量部を超えるとゴム組成物の耐疲労性が低下し、防振ゴムの耐久性が満足できず、またスコーチタイムが短くなり「焼け」を生じやすく製造工程に支障を来し好ましくなく、この範囲において上記硫黄、架橋剤の配合量により調整し用いることができる。

【0029】

また、本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、酸化亜鉛、ステアリン酸、ワックスやオイルなどの軟化剤、樹脂類、老化防止剤、加工助剤、シリカなどの通常ゴム工業で使用される公

50

知の配合剤を、本発明の効果を損なわない範囲において適宜配合し用いることができる。

【0030】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、上記ゴム成分、硫黄、架橋剤及びカーボンブラックと、必要に応じて配合する各種の配合剤を、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の通常のゴム工業において使用される混練機を用いて混練りすることにより得られる。

【0031】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、低動倍率化、耐疲労性に優れると共に、圧縮永久歪を向上するものであり、防振ゴムに適用し成形加工後、加硫を行うことで、防振性能と耐圧縮荷重性に優れその性能を長期にわたり維持することができる防振ゴムを得ることができる。

10

【0032】

上記は、エンジンマウント、ストラットマウント、トーショナルダンパー、ボディマウント、キャップマウント、メンバーマウント、マフラーマウント等の自動車用防振ゴムを始めとして、鉄道車両用防振ゴム、産業機械用防振ゴム、建築用免震ゴム、免震ゴム支承等の防振、免震ゴムに好適に用いることができ、特にエンジンやショックアブソーバ等の大きな圧縮荷重を支持するとともに熱負荷のかかりやすいエンジンマウント、ストラットマウントなどの自動車用防振ゴムとして有用である。

【0033】

(実施例)

以下に、本発明を実施例及び比較例に基づきさらに詳細に説明する。

20

【0034】

天然ゴム(NR)100重量部をゴム成分として、表1～表3に記載の配合剤及び架橋剤(Vu1、Vu2)、カーボンブラック(A、B)を配合し、通常の容量20リットルのバンバリーミキサーを用いて混練し、各実施例及び比較例の防振ゴム用ゴム組成物を作成した。

【0035】

なお、各実施例及び比較例に配合した原料ゴム、各種配合剤は下記に示すものを用いた。また、架橋剤及びカーボンブラックは下記の通りである。

【0036】

[原料ゴム及び配合剤]

30

- ・天然ゴム(NR)：RSS#3
- ・オイル：芳香族系プロセスオイル
- ・亜鉛華：3号亜鉛華
- ・ステアリン酸：工業用ステアリン酸
- ・ワックス：ミクロクリスタリンワックス
- ・老化防止剤：大内新興化学工業(株)製 ノクラック6C
- ・硫黄：5%オイル処理硫黄
- ・加硫促進剤CZ：大内新興化学工業(株)製 ノクセラ-CZ

【0037】

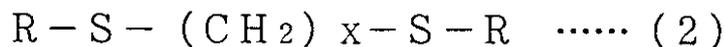
[カーボンブラック及び架橋剤]

40

- ・カーボンブラック(C、B)A： N_2 SA = 30 m² / g
- ・カーボンブラック(C、B)B： N_2 SA = 115 m² / g
- ・架橋剤(Vu)1：下記(2)式で示される化合物
- ・架橋剤(Vu)2：下記(3)式で示される化合物

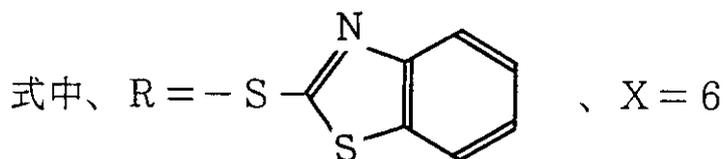
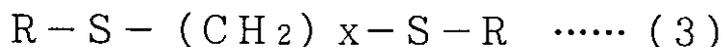
【0038】

【化4】



式中、 $R = -S-(C=S)-N(CH_2C_6H_5)$ 、 $X = 6$

【化5】



10

【0039】

上記各実施例、比較例の防振ゴム用ゴム組成物を用いて、各試験用試料を作成し、動特性（静バネ定数、動バネ定数、動倍率）、耐久性（耐疲労性）、圧縮永久歪について下記方法により試験を行い評価した。結果を表1～表3に示す。

【0040】

20

[動特性]

・静バネ定数（ K_s ）：オリエンテック（株）製テンシロンを測定機に用い、50mm×25mmの加硫テストピースにつき、10mm/minのクロスヘッドスピードで0～5mm間の圧縮を2回繰返し、2回目の荷重-たわみ線図を描き、次式に基づいて静バネ定数を算出した。

$$\text{静バネ定数 (N/mm)} = (w_2 - w_1) / (l_2 - l_1)$$

但し、 w_1 ：たわみ量 $l_1 = 1.3$ mm時の荷重、 w_2 ：たわみ量 $l_2 = 3.8$ mm時の荷重である。

【0041】

・動バネ定数（ K_d ）：（株）鷺宮製作所製ダイナミックサーボを測定機に用い、初期歪10%、周波数100Hz、振幅±0.05mmで行い、JIS K 6394に記載の計算方法により動バネ定数を求めた。

30

【0042】

・動倍率：上記の方法で測定された静バネ定数に対する動バネ定数の比（動バネ定数（ K_d ）/静バネ定数（ K_s ））として定義されるものであり、この値が小さいほど防振性が良好である。

【0043】

[耐久性（耐疲労性）]

図1の縦断面図に示す自動車用エンジンマウントを、各防振ゴム用ゴム組成物を用いて常法に従い作製し、市販の振動試験機により、温度23℃において、+900N～-900Nの一定荷重を周波数2Hzでマウントにかけ、エンジンマウントに破断が発生するまでの振動回数を測定した。

40

【0044】

[圧縮永久歪（CS）]

JIS K 6301に準拠し（25%圧縮、100℃で70時間維持）測定した。

【0045】

表1及び表2は、硫黄配合量が3重量部からの改良例を示すもので、耐久性及び圧縮永久歪は、比較例1を100とする指数で示し、値が大きいほどよい。

【0046】

【表1】

50

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配NR	100	100	100	100	100
C. B A	80	80	80	90	80
C. B B					65
オイル	8	8	8	8	8
亜鉛華	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
ワックス	1	1	1	1	1
老防6C	2	2	2	2	2
硫黄	3	2	2	2	2
促進剤CZ	1	1	0.6	0.6	0.6
Vu 1					1.3
Vu 2					
試験結果	600	570	550	597	598
Ks(N/mm)	2.23	2.18	2.03	2.25	1.99
動倍率	100	89	100	103	100
耐久性(指数)	100	106	95	95	117
CS(指数)					94

【 0 0 4 7 】

【 表 2 】

	比較例 6	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 7	比較例 8	実施例 5
配NR	100	100	100	100	100	100	100
C. B A	75	80	80	80	80	93	80
C. B B							
オイル	8	8	8	8	8	8	8
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
ワックス	1	1	1	1	1	1	1
老防6C	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	3	2.3	3	1.4	1.4	2.5
促進剤CZ	0.6	0.6	0.7	0.8	0.5	0.5	0.8
Vu 1	1.8	0.3	1.0	0.3	2.0	0.3	
Vu 2							0.5
試験結果	591	593	603	601	603	600	590
動倍率	1.93	2.20	1.96	1.93	2.08	2.35	2.00
耐久性(指数)	92	100	102	110	83	90	103
CS(指数)	121	110	115	108	123	123	110

10

20

30

40

50

【0048】

表1から明らかのように、従来配合(比較例1)から硫黄を減量した比較例2、さらに加硫促進剤を減量した比較例3、或いはカーボンブラックを増量した比較例4では動倍率、耐久性と圧縮永久歪の両立が実現せず、従来からの配合剤の調整のみでは本発明の目的を達成するのは困難であることが分かる。これに対して、本発明に係わる実施例1は、動倍率を低下させ、耐久性を維持して圧縮永久歪を向上することができる。N₂ SAが100m²/gを超えるカーボンブラックBを用いた比較例5では動倍率の悪化が非常に大きく使用できない。また、表2に示すように、架橋剤Vu1の多すぎる比較例6,7は架橋密度が上がり耐久性が低下し、カーボンブラックを増量した比較例8では圧縮永久歪は向上するが動倍率が高くなり、耐久性も悪化する。本発明の請求範囲内にある実施例2~4、及び架橋剤Vu2を用いた実施例5では、いずれにおいても動倍率を低下し、耐久性

と圧縮永久歪の向上を両立することができる。

【0049】

表3は、硫黄配合量が4重量部または5重量部からの改良例を示すもので、耐久性及び圧縮永久歪は、それぞれ比較例9または比較例12を100とする指数で示し、値が大きいほどよい。

【0050】

【表3】

	比較例 9	比較例 10	実施例 6	実施例 7	比較例 11	比較例 12	比較例 13
配	100	100	100	100	100	100	100
合	70	70	70	60	55	60	60
内							
容	3	3	3	3	3	3	3
(重	5	5	5	5	5	5	5
量	1	1	1	1	1	1	1
部)	1	1	1	1	1	1	1
	2	2	2	2	2	2	2
	4	4	4	4	4	5	5
	1.5	1.5	1	1	1	2	1.5
		0.08	0.3	1.3	2.0		0.2
試							
験	642	650	647	642	645	635	630
結	2.47	2.50	2.30	2.21	2.15	2.25	2.20
果	100	101	105	101	95	100	100
	100	98	103	106	100	100	97

10

20

30

40

【0051】

表3に示すように、硫黄を4重量部配合した場合でも、架橋剤Vu1の少ない比較例10は圧縮永久歪の向上が得られず、Vu1の多い比較例11では耐久性が低下するが、本発明に係わる実施例6,7では動倍率、耐久性と圧縮永久歪の向上を両立し実現することが

50

できる。また、硫黄配合量が5重量部を超えると(比較例12, 13)、Vu1を配合しても圧縮永久歪の向上が得られないことが分かる。

【0052】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明による防振ゴム用ゴム組成物は、ゴム組成物の動特性向上し、耐疲労性を良好に維持して同時に圧縮永久歪を向上することができ、大きな圧縮荷重を受ける防振ゴムにおいてもその防振性能を長期にわたり発揮する耐久性を有するものであり、特に圧縮耐久性を要する自動車のエンジンマウントやストラットマウントなどの防振素材として好適なものである。

【図面の簡単な説明】

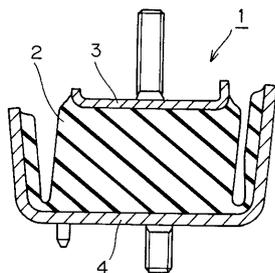
10

【図1】エンジンマウントの縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 ... エンジンマウント
- 2 ... 防振ゴム用ゴム組成物
- 3, 4 ... 支持金具

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
F 1 6 F 1/36 F 1 6 F 1/36 C

(72)発明者 櫻井 貴志

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 3J059 AB11 BA64 BB01 BC06 BC19 CB03 DA13 GA07
4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 BB181 DA038 DA046 EV137 EV327
FD147 GN00 GT00