

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5968191号
(P5968191)

(45) 発行日 平成28年8月10日(2016.8.10)

(24) 登録日 平成28年7月15日(2016.7.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	7/00	(2006.01)	CO8L 7/00
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8K	5/3415	(2006.01)	CO8K 5/3415
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K	5/54	(2006.01)	CO8K 5/54

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2012-239454 (P2012-239454)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成24年10月30日(2012.10.30)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2014-88507 (P2014-88507A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年5月15日(2014.5.15)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成27年7月10日(2015.7.10)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	落合 祥
			神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
			会社ブリヂストン横浜工場内
		審査官	上前 明梨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防振ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

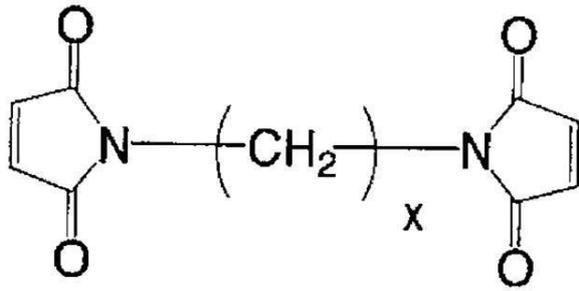
【請求項1】

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種のゴムを含むゴム成分と、下記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物及び下記一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物のうちの少なくとも1種と、カーボンブラックと、シランカップリング剤と、を含有し、

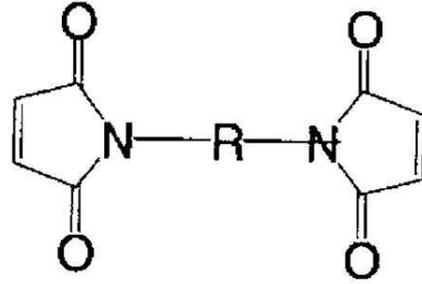
前記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物及び前記一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物の総含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上7.0質量部以下であり、

シリカの含有量が前記ゴム成分100質量部に対して10質量部以下である防振ゴム組成物。

【化 1】



一般式 (1)



一般式 (2)

10

【一般式(1)中、xは1以上20以下の整数を表す。一般式(2)中、Rは、炭素数5以上18以下の芳香族基又はアルキル基を有する炭素数6以上24以下の芳香族基を表す。】

【請求項 2】

前記シランカップリング剤の含有量が前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部以下である請求項1に記載の防振ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車の車両などの防振ゴムに用いられる防振ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム組成物を、ビスマレイミドと、ゴム成分と、シランカップリング剤と、充填剤としてシリカと、を含むゴム組成物とすることで、低い動倍率及び高い耐熱性を実現するゴム組成物が開示されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、防振に用いるゴム組成物としては、動倍率がさらに低くなることが求められている。

【0003】

30

充填剤としてシリカを用いないゴム組成物としては、ゴム成分等の他、カーボンブラックとシランカップリング剤とを含むゴム組成物が開示されている(例えば、特許文献2、3参照)。しかし、カーボンブラックとシランカップリング剤とを含むゴム組成物の場合、シリカとシランカップリング剤とを含むゴム組成物のように、単に混合しただけでは低い動倍率を実現しない。したがって、カーボンブラックとシランカップリング剤とを含むゴム組成物において低い動倍率を実現するためには、特許文献3に開示されているような、シランカップリング剤とカーボンブラックとを共に粉碎処理する、メカノケミカル反応を行うための工程が必要となる。そのため、ゴム組成物の製造工程が煩雑になるという課題がある。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-131871号公報

【特許文献2】特開2008-214438号公報

【特許文献3】特開2009-35578号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、以上の従来の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、動倍率が低い防振ゴム組成物を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

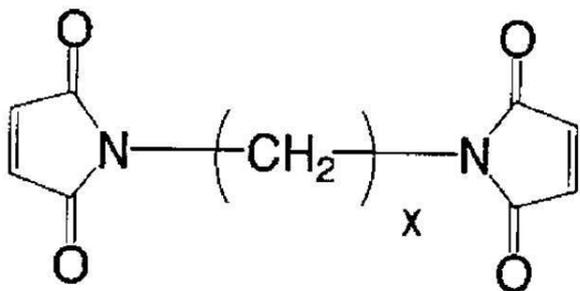
【0006】

上記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

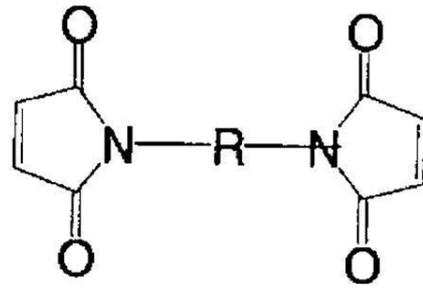
< 1 > 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種のゴムを含むゴム成分と、下記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物及び下記一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物のうち少なくとも1種と、カーボンブラックと、シランカップリング剤と、を含有し前記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物及び前記一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物の総含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上7.0質量部以下であり、シリカの含有量が前記ゴム成分100質量部に対して10質量部以下である防振ゴム組成物。

10

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

20

[一般式(1)中、xは1以上20以下の整数を表す。一般式(2)中、Rは、炭素数5以上18以下の芳香族基又はアルキル基を有する炭素数6以上24以下の芳香族基を表す。]

< 2 > 前記シランカップリング剤の含有量が前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部以下である< 1 >に記載の防振ゴム組成物。

【発明の効果】

30

【0007】

本発明によれば、動倍率が低い防振ゴム組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[防振ゴム組成物]

本発明の防振ゴム組成物は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種のゴムを含むゴム成分と、下記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物及び下記一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物のうち少なくとも1種のビスマレイミド化合物と、カーボンブラックと、シランカップリング剤と、を含有しており、前記ビスマレイミド化合物の総含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上7.0質量部以下である防振ゴム組成物である。

40

なお、本発明では、シリカの含有量がゴム成分100質量部に対して10質量部以下である形態を適用する。

【0009】

上述のように、カーボンブラックとシランカップリング剤とを含む防振ゴム組成物の場合、単にこれらを混合しただけでは、低い動倍率を実現する防振ゴム組成物が得られない。これは、シランカップリング剤とカーボンブラックとの相互作用が、シランカップリング剤とシリカとの相互作用に比べて低いため、カーボンブラックにはシランカップリング剤の架橋する機能が十分に働かないことが理由として考えられる。

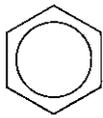
【0010】

50

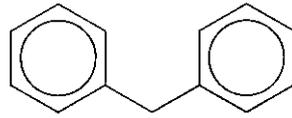
、以下の構造 (I) ~ (IV) 中において任意に選択される 2 つの炭素原子からの 2 つの結合手により 2 価の基が構成される。

【 0 0 1 5 】

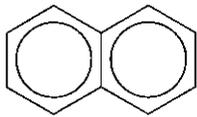
【 化 3 】



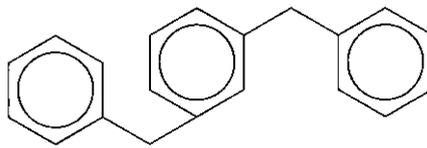
(I)



(II)



(III)



(IV)

10

【 0 0 1 6 】

特定ビスマレイミド化合物の具体例としては、例えば、N, N' - o - フェニレンビスマレイミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - (4 , 4 ' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタン等を好適に挙げることができる。これらのビスマレイミド化合物は、1 種以上を配合することもできる。

上記のビスマレイミド化合物の中でも、動倍率が低い防振ゴム組成物を得る観点から、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド又は N, N' - (4 , 4 ' - ジフェニルメタン) ビスマレイミドが好ましく、N, N' - (4 , 4 ' - ジフェニルメタン) ビスマレイミドが特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、特定ビスマレイミド化合物の総含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以上 5 . 0 質量部以下が好ましく、0 . 5 質量部以上 2 . 0 質量部以下がより好ましい。

含有量が 0 . 1 質量部以上であると、該含有量が 0 . 1 質量部未満である場合に比べて、防振ゴム組成物の動倍率を十分に低下させることができる。含有量が 5 . 0 質量部以下であると、該含有量が 5 . 0 質量部を超える場合に比べて、防振ゴム組成物を加硫する時間が短縮でき、また、防振ゴム組成物における破断伸びの低下を抑制することもできる。

【 0 0 1 8 】

- 硫黄 -

本発明の防振ゴム組成物は、特定ビスマレイミド化合物に加え、さらに、上記ゴム成分に硫黄を加えることができる。硫黄の含有量としては、上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以上 5 . 0 質量部以下がよい。

【 0 0 1 9 】

(シランカップリング剤)

本発明の防振ゴム組成物には、シランカップリング剤を含有する。本発明において、シランカップリング剤は、特定ビスマレイミド化合物とゴム成分とを架橋する機能を有することが好ましい。

本発明の防振ゴム組成物に含有するシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシ

40

50

シラン、ビニルトリス(-メトキシ-エトキシ)シラン、 - (3, 4-エポキシクロヘキシル) - エチ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、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - クロロ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、 N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、及び - トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド、ビス〔3 - (トリエトキシシリル)プロピル〕テトラスルフィドなどのテトラスルフィド類などを挙げることができ、中でも、硫黄原子又は窒素原子を含有する分子構造であることが好ましい。

10

【0020】

硫黄原子又は窒素原子を含有する分子構造を有するシランカップリング剤としては、例えば、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - 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、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス〔3 - (トリエトキシシリル)プロピル〕テトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類などが挙げられ、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス〔3 - (トリエトキシシリル)プロピル〕テトラスルフィドが好適に使用することができる。

20

【0021】

シランカップリング剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上5.0質量部以下がよく、0.5質量部以上4.0質量部以下であることが好ましい。

【0022】

シランカップリング剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以下であることにより、さらに、防振ゴム組成物を加硫する時間が短縮でき、また、防振ゴム組成物における破断伸びの低下を抑制することもできる。

また、シランカップリング剤の含有量は、0.1質量部以上であることにより、カップリング効果が得られ、ゴムとしての動倍率が低下する傾向にある。

30

【0023】

(カーボンブラック)

カーボンブラックとしては、その種類等につき特に制限はなく、市販品を好適に使用することができる。カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラックが挙げられ、これらの中でも、ファーネスブラックのカーボンブラックがよい。ファーネスブラックとしては、SRF (Semi Reinforcing Furnance)、GPF (General Purpose Furnace)、FEF (Fast Extruding Furnace)、HAF (High Abrasion Furnace)、ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)、SAF (Super Abrasion Furnace Super Abrasion Furnace) が挙げられる。カーボンブラックは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

カーボンブラックの含有量は、防振ゴム組成物が防振用として使用可能な量であればよく、例えば、ゴム成分100質量部に対して10質量部以上100質量部以下が挙げられる。

【0024】

(各種添加剤)

本発明の防振ゴム組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。そのような添加剤としては、老化(酸化)防止剤、ワックス、着色剤、充填剤、可塑剤やプロセスオイル等の軟化剤、粘着付与剤等が挙げられる。

50

【 0 0 2 5 】

充填剤としては、例えば、以下の充填剤を挙げることができる。すなわち、アルミニウム粉末等の金属粉、ハードクレイ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機粉末、デンプンやポリスチレン粉末等の有機粉末等の粉体；ガラス繊維（ミルドファイバー）、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の短繊維；マイカ等が挙げられる。上述の充填剤は単独で、もしくは2種以上が混合して使用される。またこれらの充填剤は必要に応じてプライマー処理、各種のカップリング剤処理、シリコンオイル処理等の表面処理を行って添加してもよい。

【 0 0 2 6 】

なお、充填剤としてシリカ（例えば、シリカゲル、沈降式シリカ、結晶性シリカ、非結晶性シリカ等）を含む場合、動倍率が低い防振ゴム組成物を提供する観点から、防振ゴム組成物におけるシリカの含有量は可能な限り少ないことがよく、例えば、シリカの含有量がゴム成分100質量部に対して10質量部以下であることがよく、1質量部以下が好ましい。

【 0 0 2 7 】

軟化剤としては、フタル酸ジオクチル（DOP）、セバシン酸ジオクチル等のジカルボン酸エステル類、リン酸エステル類等が例示される可塑剤、並びにアロマトニック系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイルに分類されるプロセスオイルが挙げられる。これらの軟化剤のうち可塑剤は主としてNBRやポリウレタンゴム等の極性の高いゴム材料の軟化剤として使用され、プロセスオイルは主として天然ゴム等に使用されるが、特に限定されるものではなく、また2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の防振ゴム組成物は、ゴムの技術分野において使用される混合ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の混合装置を使用して混練、製造される。この際に、必要に応じて加熱されるとよい。防振ゴム組成物の成形方法としては、プレス成形、トランスファー成形、射出成形など、成形する形状に応じて種々の方法が適宜採用可能である。また、金属部材との接着が必要な場合には、メタロックシリーズ、ケムロックシリーズ等の周知のゴム-金属接着剤を適宜使用することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の防振ゴム組成物は、加硫成形することにより、防振ゴム部材を作製できる。加硫成形後の本発明における防振ゴム組成物は、例えば、自動車のエンジンマウント、ストラットマウント、メンバーマウント、サスペンションブッシュ、トーコレクトブッシュ、ロアアームブッシュ、デフマウント、マフラーハンガ、スプリングシート、ダイナミックダンパー、ビスカスラバードンパー、センターサポートゴムなどに適用できる。

【 実施例 】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下において「実施例8」は参考例である。

[実施例、比較例]

（防振ゴム組成物の作製）

各実施例及び比較例ごとに、表1、2に従って配合成分を熔融混練して、実施例及び比較例の防振ゴム組成物を調製した。

【 0 0 3 1 】

表1、2において略記した配合成分についての詳細を以下に示す。

シランカップリング剤：商品名S I - 6 9、デグッサ製

シリカ：商品名N I P S I L A Q、沈降式シリカ、B E T比表面積180～230m²/g、東ソー・シリカ（株）製

ワックス：R h e i n C h e m i e社製「A n t i l u x 6 5 4」

老化防止剤R D：2，2，4-トリメチル-1，2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興

10

20

30

40

50

化学工業（株）製「ノクラック 224」

老化防止剤 6PPD：N - フェニル - N' - (1, 3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン、大内新興化学工業（株）製「ノクラック 6C」

オイル：出光興産（株）製「ダイアナプロセスオイル NS - 100」

加硫促進剤：商品名 CZ、大内新興化学工業社製

【0032】

（試験片の作製）

得られた実施例及び比較例の防振ゴム組成物について、後述するゴム物性を評価するため、加硫成形を行って各評価方法に合わせた所定寸法の試験片を作製した。

加硫は、実施例及び比較例において作製したゴム組成物に対して、米国フレキシス社（旧モンサント社）製 MDR 2000 を用いて、155 で実施した。加硫時間は、T90（分）とした。なお、T90とは、加硫によってゴム組成物のゴム架橋密度が100%に達する時間を T100 とした場合において、ゴム架橋密度が90%に達する時間を示す。

【0033】

（評価）

- ゴム硬度 Hd、破断伸び Eb、破断強力 TSb -

得られた実施例及び比較例の防振ゴム組成物を加硫成形した上記試験片について、以下の方法でゴム硬度 Hd、破断伸び Eb、破断強力 TSb の各ゴム物性を測定した。

結果を表 1、2 に示す。

【0034】

・ ゴム硬度 Hd

JIS K 6301 - 1995（25、スプリング式硬さ（Aタイプ））に準拠して、ゴム硬度を測定した。

・ 破断伸び Eb

ダンベル試験片を用いて、JIS K 6251 に準拠して、破断伸びを測定した。

・ 破断強力 TSb

ダンベル試験片を用いて、JIS K 6251 に準拠して、破断強力を測定した。

【0035】

- 動倍率 -

得られた実施例及び比較例の防振ゴム組成物を加硫成形した上記試験片（直径 30 mm、高さ 30 mm の円柱）を用いて、JIS K 6385 に準拠して静的バネ定数（Ks）、動的バネ定数（Kd @ 100 Hz）を以下の方法で測定し、動倍率（Kd / Ks）を算出した。また、上記動倍率（Kd / Ks）を、さらに静的バネ定数（Ks）の値で割ることにより、静的バネ定数（Ks）の値に依らない、規格化した動倍率の値（Kd / Ks²）を算出した。

規格化した動倍率の値は、1.23 以下で使用上の問題が無いものとする。

結果を表 1、2 に示す。

【0036】

・ 静的バネ定数 Ks

JIS K 6385 に準拠して、静的特性試験の両方向負荷方式において、試験片の軸直角方向に変位速度 20 mm / 分で 0 mm ~ + 4.5 mm の範囲のたわみを 3 回負荷し、3 回目の負荷過程での荷重 - たわみの関係を測定し、この関係を用いて同規格に記載の計算方法によりたわみの範囲 = 1.5 ~ 3.0 mm で算出した。

【0037】

・ 動的バネ定数 Kd

貯蔵バネ定数とも呼ばれ、JIS K 6385 に準拠して、動的性質測定試験の非共振方法において、10%（3 mm）たわむ荷重の下で、試験片の軸直角方向に振動数 100 Hz、振幅 ± 0.05 mm の条件で測定した。

【0038】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
配合成分 (質量部)	ゴム成分	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	
	加硫剤	硫黄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
		N,N'-ジフェニルメチル・スズレイト*	2.0	2.0	0.5	2.0	2.0	2.0	7.0	
	シランカップリング剤	0.5	4.0	4.0	4.0	4.0	7.0	4.0		
	FEFカーボンブラック	40	40	40	25	30	40	40		
	シリカ									
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1		
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5		
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2		
	老化防止剤	RD	1	1	1	1	1	1	1	
		6PPD	1	1	1	1	1	1	1	
	オイル	2	2	2	2	2	2	2		
	促進剤	2	2	2	2	2	2	2		
加硫時間(T90)		8.4	19.6	14.9	19.1	19.8	24.6	25.2	14.2	
評価	常温物性	ゴム硬度 H _d (°C)	61	66	64	59	63	71	73	65
		破断伸び E _b (%)	460	370	400	410	400	270	270	510
		破断強力 T _b (MPa)	23.2	23.1	22.0	23.4	23.5	22.7	26.8	27.2
	動特性	K _s	172.3	227.2	205.2	158.2	183.8	273.1	300.5	217.3
		K _d	331.1	345.5	316.5	204.7	253.7	349.5	442.2	359.5
		K _d /K _s	1.92	1.56	1.54	1.29	1.38	1.20	1.63	1.65
		K _d /K _s ²	1.12	0.89	0.75	0.82	0.75	0.44	0.54	0.76

10

【 0 0 3 9 】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
配合成分 (質量部)	ゴム成分	天然ゴム	100	100	100	100	100	
	加硫剤	硫黄	0.4	0.4	0.4	0.4	2.0	2.0
		N,N'-ジフェニルメチル・スズレイト*	2.0	2.0	2.0	2.0		
	シランカップリング剤				4.0		4.0	
	FEFカーボンブラック	40	25	30		40	40	
	シリカ				40			
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	
	ワックス	2	2	2	2	2	2	
	老化防止剤	RD	1	1	1	1	1	1
		6PPD	1	1	1	1	1	1
	オイル	2	2	2	2	2	2	
	促進剤	2	2	2	2	1	1	
加硫時間(T90)		5.7	8.6	7.5	12.8	6.8	7.1	
評価	常温物性	ゴム硬度 H _d (°C)	59	53	55	64	60	56
		破断伸び E _b (%)	520	540	520	510	530	550
		破断強力 T _b (MPa)	23.8	23.8	24.2	30.9	24.6	23.6
	動特性	K _s	166.6	127.5	147.5	189.6	159.9	136.8
		K _{d100}	344.7	207.8	266.5	290.0	259.6	214.0
		K _{d100} /K _s	2.07	1.63	1.81	1.53	1.62	1.56
		K _{d100} /K _s ²	1.24	1.28	1.23	0.81	1.02	1.14

20

30

【 0 0 4 0 】

上記の結果より、実施例で作製した防振ゴム組成物は、比較例で作製した防振ゴム組成物に比べ、動倍率が低いことがわかる。

また、実施例 2 (カーボンブラック : 40 質量部) 及び比較例 4 (シリカ : 40 質量部) の動倍率の比較より、防振ゴム組成物の充填剤としてカーボンブラックを用いた実施例の方が、低い動倍率が実現されることが明らかである。

なお、架橋剤としてビスマレイミド化合物を用いない比較例 5、6 の結果より、架橋剤として充分量の硫黄を用いた場合は、シランカップリング剤を加えたとしても、動倍率の低下が実現されないことがわかる。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-144320(JP,A)
特開2002-121326(JP,A)
特開平03-258840(JP,A)
特開2008-214438(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/00
C08K 3/00 - 13/08