

(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2006-57003

(P2006-57003A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 23/16 (2006.01)</b>	CO8L 23/16	4FO70
<b>CO8J 3/24 (2006.01)</b>	CO8J 3/24 CEQ	4J002
<b>CO8K 5/14 (2006.01)</b>	CO8K 5/14	
<b>CO9K 3/00 (2006.01)</b>	CO9K 3/00 P	
<b>CO8L 9/00 (2006.01)</b>	CO8L 23/16	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-240394 (P2004-240394)	(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16年8月20日 (2004.8.20)	(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	箕内 則夫 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】 耐熱性ゴム組成物

## (57) 【要約】

【課題】 EPDM系ゴム組成物の耐熱性（へたり性）と強度などのゴム物性を向上させながらその加工性を改善し、耐熱性と強度、加工性とをバランスよく具えた耐熱性ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム成分として重量平均分子量が50万以上のエチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）と重量平均分子量が5万以下のブタジエンゴムとを含み、有機過酸化物よりなる架橋剤を含むゴム組成物であり、前記ブタジエンゴムが液状ブタジエンゴムからなり、また、該ブタジエンゴム含有量が前記EPDM100重量部に対し2～20重量部である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゴム成分として重量平均分子量が50万以上のエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(E P D M)と重量平均分子量が5万以下のブタジエンゴムとを含み、有機過酸化物からなる架橋剤を含んでなる

ことを特徴とする耐熱性ゴム組成物。

## 【請求項 2】

前記ブタジエンゴムが、液状ブタジエンゴムである

ことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性ゴム組成物。

## 【請求項 3】

前記ブタジエンゴム含有量が、前記 E P D M 100 重量部に対し 2 ~ 20 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐熱性ゴム組成物。

10

## 【請求項 4】

前記有機過酸化物の配合量が、ゴム成分 100 重量部に対し 1 ~ 10 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐熱性ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐熱性ゴム組成物に関し、さらに詳しくはゴム成分に E P D M とブタジエンゴムとを含む強度に優れるとともに加工性を改善した、例えば高温環境、高荷重下で使用される防振ゴム等の弾性部材として好適な耐熱性ゴム組成物に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車や各種車両では、エンジンの振動やそれに伴う騒音を低減するために、エンジンマウント等の防振ゴムが使用されている。かかる防振ゴムには防振性能に優れることは勿論のこと、エンジンの発熱による高温環境及び高荷重下での使用に対する耐熱性と強度に優れ耐久性のよいことが要求されている。

## 【0003】

従来、こうした防振ゴムのゴム成分には、天然ゴム(N R)や、ブタジエンゴム(B R)、スチレンブタジエンゴム(S B R)等の合成ゴムの単独又はブレンドが用いられてきたが、このようなゴム成分は耐熱性が不十分で、エンジンルーム等の高温環境下で長時間使用すると、熱劣化や動的疲労に対する耐久性が不十分であった。

30

## 【0004】

このような問題を解決するため、主鎖に二重結合を持たない耐熱性に優れる E P D M 系ゴムを高温下で使用される防振ゴムの弾性部材やガスケットとして用いることが提案されている(特許文献 1, 2)。

【特許文献 1】特開 2000-143905 号公報

【特許文献 2】特開 2001-2864 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0005】

しかし、従来より汎用的に用いられている重量平均分子量が 30 万程度の E P D M は、耐熱性は良好であるが強度が低くエンジンマウントなどの高荷重下での使用で耐久性に劣るといふ欠点がある。そこで、E P D M の強度を改良するために高分子量の E P D M を用いて強度を向上することが試みられるが、高分子量の E P D M は混練性が悪く、またゴム組成物の粘度を上昇させ加工性や加硫時の流動性の低下による成形不良や作業性に障害を来すという問題がある。

## 【0006】

上記高分子量 E P D M の加工性を改良するために、プロセスオイルや可塑剤を配合することが上記特許文献 2 にも記載されているが、オイルや可塑剤の添加は高温下でブリード

50

しやすく耐熱性（へたり性）や強度の低下を招くものとなり、また剛性が低下するためカーボンブラックなどのフィラーを増量する必要がある。このように高分子量のEPDMによる耐熱性（へたり性）と強度の向上とその短所である加工性の悪化を改善したバランスの良い性能を有するEPDM系ゴム組成物は未だ提供されていないのが実状である。

【0007】

そこで、本発明は、EPDM系ゴム組成物の耐熱性（へたり性）と強度を向上させながらその加工性を改善し、耐熱性と強度、加工性とをバランスよく具えた耐熱性ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく耐熱性（へたり性）や強度に優れる高分子量のEPDM系ゴム組成物に関して加工性を両立し向上させることについて鋭意研究したところ、高分子量EPDMに低分子量のブタジエンゴムを所定比率で用いることでゴム組成物の加工性を改善し、有機過酸化物により共架橋することで架橋密度を確保し前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0009】

すなわち、本発明は、ゴム成分として重量平均分子量が50万以上のエチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）と重量平均分子量が5万以下のブタジエンゴムとを含み、有機過酸化物からなる架橋剤を含んでなることを特徴とする耐熱性ゴム組成物である。

20

【0010】

本発明において、前記ブタジエンゴムが、液状ブタジエンゴムであることが好ましく、また、前記ブタジエンゴム含有量が、前記EPDM100重量部に対し2～20重量部であることが望ましい。

【0011】

また、有機過酸化物の配合量は、ゴム成分100重量部に対し1～10重量部であることが好ましい。

【0012】

本発明の耐熱性ゴム組成物であると、高分子量のEPDMがゴム組成物の耐熱性を高めるとともにゴム強度を大幅に向上し、EPDMの高分子量化に伴う加工性の低下をEPDMとの相溶性に優れる低分子量のブタジエンゴム、好ましくは液状ブタジエンゴムを用いることでゴム粘度の低減作用が発揮され、耐熱性や強度を損なうことなく加工性を改善することができる。また、有機過酸化物による架橋によってEPDMとブタジエンゴムとの共架橋の架橋密度を高めてゴム組成物の耐熱性及び強度を従来の低分子量EPDMやブタジエンゴム以外の低分子量ゴム成分を用いたものよりもバランスよく向上することができる。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明の耐熱性ゴム組成物によると、EPDM系ゴム組成物の耐熱性と強度、加工性とをバランスよく向上することができ、耐熱性ゴム材料として各種ゴム製品に使用することができ、例えば、自動車のエンジンマウントなどの高温環境、高荷重条件下で使用される防振ゴムの弾性部材として有用である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0015】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、ゴム成分として、重量平均分子量が50万以上のEPDMと重量平均分子量が5万以下のブタジエンゴムとを含み、ブタジエンゴムがEPDM成分100重量部に対し2～20重量部で含有されるものである。このブタジエンゴムは液状ブタジエンゴムであることが好ましい。

50

## 【0016】

本発明に用いられる高分子量のEPDMは、エチレンとプロピレンの共重合体と、架橋モノマーの第3成分である非共役ジエンモノマーを共重合して不飽和結合を導入したエチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体である。プロピレンに代えて他の-オレフィン、例えば、ブチレン(1-ブテン)、イソブチレン(2-メチルプロペン)、1-ペンテン等を共重合したものであってもよい。

## 【0017】

非共役ジエンモノマーとしては、特に制限されることはなく、炭素数5~20程度のものが通常用いられ、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジクロロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が好ましく用いられる。また、EPDMの構成モノマーの割合は、通常、エチレン40~90重量%程度、好ましくは45~75重量%であり、非共役ジエンモノマーは4~15重量%程度が含まれる。

10

## 【0018】

本発明に用いられるEPDMは、重量平均分子量が50万以上のものが使用される。EPDMの分子量は高いものほど強度や耐熱性に優れる反面加工性を悪化させる傾向にあり、分子量が50万未満であるEPDMはムーニー粘度を低く抑えて加工性を良好にすることはできるが、ゴム組成物の強度が十分でなく防振ゴムなどの高荷重下で動的作用を受けながら用いられるゴム製品の構成部材として不適となる。従って、本発明に用いられるEPDMの分子量は50万以上である必要があり、その上限は特に制限されないが、150万程度であることが上記加工性の低下を抑える点で好ましく、より好ましくは100万程度である。

20

## 【0019】

本発明に用いられる低分子量のブタジエンゴムは、その重量平均分子量が5万以下の低分子量ブタジエンゴムであり、中でも分子量が数千~の液状ブタジエンゴムであることが好ましい。このブタジエンゴムの分子量が5万を越えると、EPDMとの相溶性が悪くなり相分離しやすくなり高分子量EPDMとの共架橋により得られる強度特性が発揮されず、特に引き裂き強度が低下する。

## 【0020】

この低分子量ブタジエンゴムは、高分子量EPDMと共に用いられることで、混練性を向上するとともにゴム組成物のムーニー粘度を低減し流動性を高めてEPDMの耐熱性や強度特性を低下させることなくゴム組成物の加工性、加硫成形性を良好にすることができる。ブタジエンゴムの重量平均分子量は低いものほど加工性向上の点では好ましいが、反面で耐熱性や強度を低下させる傾向を示すので、重量平均分子量2000程度以上のものを用いるのが好ましい。

30

## 【0021】

本発明の耐熱性ゴム組成物において、高分子量EPDMと低分子量ブタジエンゴムとの含有量は、ブタジエンゴム含有量がEPDM成分100重量部に対し2~20重量部である。ブタジエンゴムが2重量部より少ないとブタジエンゴムによる加工性改善の効果が得られず、20重量部を越えるとムーニー粘度を低下させ加工性を向上する効果は大きくなるが、EPDMとの相溶性の悪化により強度を低下させ、またブタジエンゴムの持つ2重結合が増加し高温下での耐熱性能が低減する。

40

## 【0022】

すなわち、上記の範囲において、高分子量EPDMの加工性低下の欠点を補い、耐熱性と強度を活かした優れたゴム特性を得ることができる。なお、ブタジエンゴム以外の低分子量ゴム成分では、EPDMとの相溶性や共架橋性に劣り、ブタジエンゴムほどの加工性改善効果が得られず、強度も低下してしまう。

## 【0023】

また、本発明に係る耐熱性ゴム組成物では、前記高分子量EPDMと低分子量ブタジエンゴム以外に、天然ゴム(NR)、或いは一般的な高分子量を有するイソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等の他のゴム成分、

50

好ましくはジエン系ゴムを含むものであってもよく、例えば、防振ゴムやタイヤ、ベルトなどの用途に応じたゴム特性に調整することができ、EPDM系ゴム組成物の耐熱性を活かしてその用途を拡大することができる。この場合のゴム成分中の前記EPDMとブタジエンゴムの合計量は、ゴム成分の80重量部以上、好ましくは90重量部以上であることが望ましい。

**【0024】**

本発明においては、架橋剤として有機過酸化物が、前記高分子量EPDMと低分子量ブタジエンゴムを含む全ゴム成分100重量部に対し1~10重量部使用される。有機過酸化物による架橋は、EPDMとブタジエンゴムとの共架橋による架橋密度を高め、相溶性のよいブタジエンゴムの併用によるEPDM系ゴム組成物の耐熱性(へたり性)を向上させることができる。

10

**【0025】**

上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、あるいは1,3-ビス(t-ブチルパーオキシプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシロキサン、n-ブチル-4,4-ジ-t-ブチルパーオキシバレレート等が挙げられる。

20

**【0026】**

このような有機過酸化物の配合量が少ないと架橋が十分進行せずゴムの強度や剛性が得られず、多すぎると過架橋となり弾性や伸びが低下する。従って、有機過酸化物の配合量は、1~10重量部が好ましく、その2種類以上を併用してもよい。

**【0027】**

本発明の耐熱性ゴム組成物には、目的に応じて、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、硫黄、加硫促進剤、加硫促進助剤、各種プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、各種軟化剤、ワックス、老化防止剤、クレヤ炭酸カルシウムなどの各種充填剤、その他のゴム組成物用に一般的に配合される各種配合剤を適宜配合することができ、その配合量も本発明の効果を損なわない範囲で用いることができる。

30

**【0028】**

カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRFなどの各種カーボンブラックを用途に応じて用いることができる。例えば、防振ゴム用途では、ASTM D3037により測定される窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が $15 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものが、防振特性、強度、へたり性に優れ好ましい。 $N_2SA$ が小さくなると強度が低下する傾向があることから、 $N_2SA$ は $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とするのがより好ましく、また大きくなると動倍率が低下する傾向があることから $N_2SA$ は $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とするのがより好ましい。

40

**【0029】**

加硫促進剤としては、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系などの公知の加硫促進剤が挙げられ、加硫促進助剤としては金属酸化物、脂肪酸、アミン類などを用いることができ、また少量の硫黄を架橋剤として有機過酸化物と併用することもできる。

**【0030】**

また、老化防止剤としては、アミン-ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類などの各種老化防止剤が用いられるが、2-メルカプトベンツイミダゾールや2-メルカプトメチルベンツイミダゾールなどのイミダゾール類をアミン-ケトン類などの他の老化防止剤と併用すると耐熱性の向上効果が得られ好ましい。

50

## 【0031】

このような耐熱性ゴム組成物は、各種手段により加硫され各種用途に供されるが、耐熱性に優れるため、自動車用防振ゴムの弾性部材として特に有用である。

## 【0032】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、高分子量EPDMと低分子量ブタジエンゴムのゴム成分、架橋剤、カーボンブラック、軟化剤、老化防止剤などの添加剤を、常法に従って混合して調製することができる。

## 【0033】

ゴム組成物の混練には、混合ロール、バンパリーミキサー、ニーダー等の通常のゴム用混合装置が使用され、プレス成形、トランスファー成形、射出成形など、種々の成形方法により用途に応じた形状に、またゴム製品の構成部材として成形される。

10

## 【実施例】

## 【0034】

以下に実施例及び比較例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

## 【0035】

表1に記載の各ゴム組成物を、重量平均分子量(Mw)の異なる下記ポリマー、EPDM(1)と(2)、液状ブタジエンゴム(液状BR)(A)~(D)、及び液状イソプレングム(液状IR)をゴム成分とし、EPDM100重量部に対して各液状BR或いは液状IRを表に記載の配合量で用い、このEPDMと液状BR或いはIRとの合計でなるゴム成分100重量部に対して下記共通の配合剤を配合(重量部)し、容量20リットルのバンパリーミキサーを用いて混練しゴム組成物を調整した。

20

## 【0036】

## [ポリマー]

- ・EPDM(1) : Mw 60万 (JSR製、EP35)
- ・EPDM(2) : Mw 30万 (JSR製、EP33)
- ・液状BR(A) : Mw 4000 (クラレ製LIR-300を超音波等により分解作製)
- ・液状BR(B) : Mw 1万 (クラレ製LIR-300を超音波等により分解作製)
- ・液状BR(C) : Mw 3万 (クラレ製LIR-300を超音波等により分解作製)
- ・液状BR(D) : Mw 6万 (試作品)
- ・液状IR : Mw 3000 (クラレ製LIR-30を超音波等により分解作製)

30

なお、ポリマーのMwはゲルパーメーションクロマトグラフ(GPC)により測定された値である。

## 【0037】

## [共通の配合剤(重量部)]

- ・FEFカーボンブラック : 90重量部 (東海カーボン製、シーストSO)
- ・パラフィン系オイル : 40重量部 (出光興産製、PW-380)
- ・亜鉛華 : 2重量部 (三井金属鉱業製、亜鉛華3号)
- ・ステアリン酸 : 1重量部 (花王石鹼製、ゴム用ステアリン酸)
- ・老化防止剤RD : 1重量部 (大内新興化学工業製、ノクラック224)
- ・老化防止剤MB : 0.5重量部 (大内新興化学工業製、ノクラックMB)
- ・有機過酸化物(ジクミルパーオキサイド) : 4重量部 (日本油脂製、DCP40)

40

## 【0038】

得られた各ゴム組成物について、下記の方法に従い評価試験を行い、結果を表1に示した。なお、ムーニー粘度は加工性の指標として、圧縮永久歪み率は耐熱性(へたり性)の指標として評価した。

## 【0039】

## [ムーニー粘度]

JIS K6300に準じて、ムーニー粘度(ML1+4(100))を測定し、比較例1を100とする指数で示した。数値が小さいほど加工性に優れる。

50

## 【 0 0 4 0 】

## [ 引張強さ ]

J I S K 6 2 5 1 に準じて、引張強さ ( T B ) ( 3 号ダンベルを使用 ) を測定し、比較例 1 を 1 0 0 とする指数で示した。数値が大きいほど強度が高く優れる。

## 【 0 0 4 1 】

## [ 圧縮永久歪み率 ]

J I S K 6 2 6 2 に準じて、1 2 0 で 5 0 0 時間の熱処理を行い、圧縮永久歪み率 ( C S ) を測定し、比較例 1 を 1 0 0 とする指数で示した。数値が小さいほど耐熱性 ( へたりに性 ) が良好である。

## 【 0 0 4 2 】

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
EPDM (1)	100	100	100	100	100	100	100	100		
EPDM (2)									100	100
液状BR (A)		10								
液状BR (B)			5	15		25				10
液状BR (C)					10					
液状BR (D)							10			
液状 IR								10		
△一二粘度(ML1+4)	100	94	98	91	96	85	100	96	71	70
引張強さ(TB)	100	100	100	102	101	86	95	92	65	60
圧縮永久歪み率(CS)	100	92	96	91	94	95	98	104	120	118

10

20

30

40



表 1 に示す通り、高分子量の EPDM ( 1 ) を用いた比較例 1 は、従来の低分子量の EPDM を用いた比較例 5 よりも高分子量化の効果によって強度、耐熱性を向上するがムーニー粘度が上昇し加工性が悪化する。EPDM ( 1 ) と低分子量の液状 BR ( A ) ~ ( C ) を用いた実施例 1 ~ 4 は、高分子量 EPDM の高強度を維持してムーニー粘度を低減し加工性を改善し、BR との共架橋により耐熱性を向上する効果が得られる。しかし、液状 BR ( B ) の多い比較例 2 は、加工性は向上するが強度が低下し、分子量の大きい BR ( D ) を用いた比較例 3 は EPDM と非相溶となって強度が低下傾向を示し、液状 IR を用いた比較例 4 は共架橋が不足し強度、耐熱性共に BR 配合より劣る。また、低分子量の EPDM に低分子量 BR を用いた場合 ( 比較例 6 ) は強度向上の改良効果が得られない。

【産業上の利用可能性】

10

【 0 0 4 4 】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、加工性に優れ各種用途のゴム製品に使用することができるが、中でも車両、機械、橋梁・鉄道軌道等の構造物に用いられる防振ゴムの弾性部材として有用であり、特に、耐熱性に優れているため、例えば、エンジンマウント、トーショナルダンパー、マフラーハンガー等の使用温度の高い自動車用防振ゴムの弾性部材として好適である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 9:00

Fターム(参考) 4F070 AA16 AA40 AC24 AE08 GA05

4J002 AC032 BB151 EK026 EK036 EK046 EK056 EK076 FD146 GN00