

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5420224号
(P5420224)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int. Cl.			F I		
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L	9/00	
CO8K	5/3415	(2006.01)	CO8K	5/3415	
CO8K	5/372	(2006.01)	CO8K	5/372	
F16F	15/08	(2006.01)	F16F	15/08	A
F16F	1/36	(2006.01)	F16F	1/36	C

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-270035 (P2008-270035)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成20年10月20日(2008.10.20)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-95682 (P2010-95682A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成22年4月30日(2010.4.30)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成23年6月30日(2011.6.30)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	枝 武史
			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
		(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
		審査官	米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防振ゴム用ゴム組成物、防振ゴムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

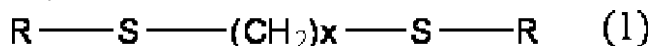
【請求項1】

ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分および硫黄系加硫剤を含有する防振ゴム用ゴム組成物において、

(A) ビスマレイミド化合物、および

(B) 下記式(1)で表される化合物：

【化1】



(式中、xは2～12の整数であって、Rは分子構造中に芳香族炭化水素基もしくは脂肪酸炭化水素を有するチオカルバモイル基、またはベンゾチアゾール基)を含有する(ただし、ヒドラジド化合物を除く)ことを特徴とする防振ゴム用ゴム組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の防振ゴム用ゴム組成物を使用し、加硫、成形して得られる防振ゴム。

【請求項3】

請求項1に記載の防振ゴム用ゴム組成物を170～190 で加硫することを特徴とする防振ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防振ゴム用ゴム組成物に関し、特に自動車用エンジンマウント等の防振部材として好適に用いることができる防振ゴム用ゴム組成物およびこれを用いた防振ゴム、さらには防振ゴムの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車にはエンジンや車体の振動を吸収し、乗り心地の向上や騒音を防止するための防振ゴムが用いられている。特に、自動車のエンジンルームや排気系等に使用されるエンジンマウント等の防振ゴムでは、近年のエンジンの高出力化等に伴い、高い耐熱性を要求されるようになってきている。

10

【0003】

従来、防振ゴムのゴム成分としては、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一般に用いられており、これらのゴム成分を含むゴム組成物の加硫ゴムの耐熱性を向上する技術としては、ゴム組成物中の硫黄量を減らし、加硫促進剤を多く配合して加硫する技術（EV方式（EV；Efficient Vulcanization））が知られている。

【0004】

しかし、上記のようにゴム組成物中の硫黄量や加硫促進剤の配合量を最適化し、例えばモノスルフィド結合による架橋形態を多くすることにより、加硫ゴムの耐熱性の向上を図る場合、耐熱性はある程度改善するが、ゴム組成物の硫黄分子数が不足し、架橋結合が充分形成されないためゴム硬度が低下し、防振ゴムの支持性能を示す静的バネ定数（ K_s ）が低下し、同時に振動、騒音の防振性能を示す動的バネ定数（ K_d ）が上昇するため、動特性としての指標である動倍率（動的バネ定数/静的バネ定数）の値が大きくなり、防振性能が低下するという問題がある。また、ゴム組成物の強度や剛性が得られず耐疲労性が低下し、防振ゴムの耐久性が悪化するという問題がある。

20

【0005】

一方、ゴム組成物から防振ゴムを製造する際、その生産性を向上するためには、短時間で加硫を行えばよく、その手法として、高温（170～190）で加硫を行う方法が知られている。しかしながら、高温で加硫を行うと、ポリマー分子が切断され、かつゴムポリマー間を結合しているポリスルフィド結合が切断されやすくなる。その結果、ゴムは軟化し、破断強度も下がり、破断伸びが大きくなって加硫不足の状態、いわゆる加硫戻りとなる傾向がある。この加硫戻り（トルクの低下）の影響で、僅かな加硫時間の変動により、ゴムの引っ張り特性（破断強度、破断伸び）およびゴム硬度等の低下、あるいは静的バネ定数（ K_s ）が大きく低下する等の難点がある。しかし、このような難点があっても、加硫ゴムの生産性向上に対する要請は大きく、それにより製品の低コスト化の実現が強く望まれている。

30

【0006】

上記のとおり、防振ゴムとしての引っ張り特性（破断強度、破断伸び）およびゴム硬度等の低下や静的バネ定数（ K_s ）の低下が十分に抑制され、優れた耐へたり性および耐久性を有し、かつ耐熱性に優れた防振ゴムを効率よく生産することは困難である。

40

【0007】

下記特許文献1では、ゴムの加硫剤として硫黄およびビスマレイミドを配合した防振ゴム用ゴム組成物を加硫することにより、静的バネ定数（ K_s ）の低下が抑制され、かつ耐熱性に優れた防振ゴムが得られる点が記載されている。しかし、かかる防振ゴムは耐久性が充分でなく、防振ゴムに要求される特性の全てが、バランスよく向上されたものではない。

【0008】

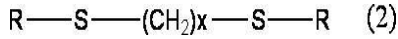
また、下記特許文献2では、ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分100重量部に対して、硫黄を0.2重量部以上0.5重量部未満と、架橋剤として下記(2)式で示される化合物の少なくとも1種を0.1～2.0重量部、およびイミダゾール系化合物を0.5

50

～ 4 . 0 重量部とを含有する防振ゴム用ゴム組成物を加硫することにより、静的バネ定数 (K s) の低下が抑制され、かつ耐久性および耐熱性に優れた防振ゴムが得られる点が記載されている。

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



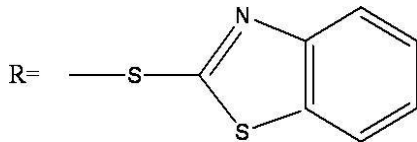
【 0 0 1 0 】

(式中、 R = - S - (C = S) - N (C H ₂ C ₆ H ₅) 、または

10

【 0 0 1 1 】

【 化 3 】



【 0 0 1 2 】

X = 6)

【 0 0 1 3 】

しかし、上記防振ゴムは、経年劣化抑制の効果の点で、さらなる改良の余地がある。

20

【 0 0 1 4 】

さらに、下記特許文献 3 では、ジエン系ゴムおよび硫黄系加硫剤を必須成分とし、かつ 1 , 3 - ビス (シトラコンイミドメチル) ベンゼン、1 , 6 - ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム、およびジアルキルジチオホスホネート亜鉛塩を含有する防振ゴム用ゴム組成物を加硫することにより、防振ゴムの引っ張り特性 (破断強度、破断伸び) およびゴム硬度等の低下や静的バネ定数 (K s) の低下を十分に抑制でき、さらに優れた耐ヘタリ性を備えた防振ゴムを得ることができる点が記載されている。しかし、かかる防振ゴムは耐熱性が充分でなく、防振ゴムに要求される特性の全てが、バランスよく向上されたものではない。

【 特許文献 1 】 特開平 0 3 - 2 5 8 8 4 0 号公報

30

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 3 0 7 6 2 1 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 1 4 6 0 3 5 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温 (1 7 0 ~ 1 9 0) で加硫した場合でも、加硫戻りによる引っ張り特性 (破断強度、破断伸び) およびゴム硬度等の低下や静的バネ定数 (K s) の低下が十分に抑制され、かつ耐熱性、耐ヘタリ性、耐久性、および経年劣化抑制の効果がバランスよく向上した防振ゴム用ゴム組成物、ならびに該防振ゴム用ゴム組成物を使用して得られる防振ゴムおよびその製造方法を提供することにある。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下に示す防振ゴム用ゴム組成物により上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。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明に係る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および硫黄系加硫剤を含有する防振ゴム用ゴム組成物において、

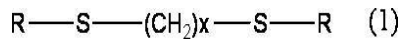
(A) ビスマレイミド化合物、

(B) 下記式 (1) で表される化合物 :

50

【 0 0 1 8 】

【 化 4 】



【 0 0 1 9 】

(式中、xは2～12の整数であって、Rは分子構造中に芳香族炭化水素基もしくは脂肪酸炭化水素を有するチオカルバモイル基、またはベンゾチアゾール基)、および

(C)ヒドラジド化合物、

からなる群より選択される、少なくとも2つの化合物を含有することを特徴とする。

10

【 0 0 2 0 】

ジエン系ゴムを主成分とするゴム成分および硫黄系加硫剤を含有する防振ゴム用ゴム組成物にて、ビスマレイミド化合物のみを含有する場合、得られる防振ゴムの耐熱性、耐ヘタリ性、および経年劣化抑制の効果は向上するものの、防振ゴムの耐久性が悪化する傾向がある。また、上記(B)の化合物のみを含有する場合、得られる防振ゴムの動的バネ定数(Kd)の上昇が抑制され、かつ防振ゴムの耐熱性、耐久性、および耐ヘタリ性は向上するものの、防振ゴムの経年劣化が大きくなる傾向がある。一方、ヒドラジド化合物のみを含有する場合、得られる防振ゴムの動的バネ定数(Kd)の上昇が抑制され、かつ防振ゴムの耐久性は向上するものの、防振ゴムの耐熱性および耐ヘタリ性が悪化する傾向があり、かつ防振ゴムの経年劣化が大きくなる傾向がある。

20

【 0 0 2 1 】

しかし、本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物では、上記(A)～(C)の化合物からなる群より選択される、少なくとも2つの化合物を含有することにより、その加硫ゴムからなる防振ゴムにおいて、破断強度、破断伸び、ゴム硬度等の低下を抑制し、動倍率等の防振性能を改良し、かつ耐熱性、耐ヘタリ性、耐久性、および経年劣化抑制の効果をバランスよく向上することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物にて、ビスマレイミド化合物を含有する場合、その含有量はゴム成分を100重量部とした場合、0.2～4重量部であることが好ましく、0.5～2重量部であることがより好ましい。ビスマレイミド化合物の含有量が0.2重量部未満であると、得られる防振ゴムの耐熱性、耐ヘタリ性、または耐経年劣化抑制の効果が十分に向上しない場合がある。一方、4重量部を超えると、防振ゴム用ゴム組成物を加硫する際、金型を汚染する場合があり、加えて防振ゴム用ゴム組成物の加工性が悪化する場合がある。さらに、ビスマレイミド化合物の含有量が4重量部を超えると、防振ゴム全体のコストが高くなるため好ましくない。

30

【 0 0 2 3 】

また、本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物にて、(B)の化合物を含有する場合、その含有量はゴム成分を100重量部とした場合、0.2～4重量部であることが好ましく、0.5～2重量部であることがより好ましい。(B)の化合物の含有量が0.2重量部未満であると、得られる防振ゴムの動的バネ定数(Kd)の上昇を抑制する効果、または防振ゴムの耐熱性、耐久性、もしくは耐ヘタリ性が十分に向上しない場合がある。一方、4重量部を超えると、防振ゴムの耐熱性または耐ヘタリ性が悪化する場合がある。加えて、(B)の化合物の含有量が4重量部を超えると、防振ゴム全体のコストが高くなるため好ましくない。

40

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物にて、ヒドラジド化合物を含有する場合、その含有量はゴム成分を100重量部とした場合、0.2～4重量部であることが好ましく、0.5～2重量部であることがより好ましい。ヒドラジド化合物の含有量が0.2重量部未満であると、得られる防振ゴムの動的バネ定数(Kd)の上昇を抑制する効果、または防振ゴムの耐久性が十分に向上しない場合があり、4重量部を超えると、防振ゴムの

50

耐熱性が悪化する場合がある。加えて、ヒドラジド化合物の含有量が4重量部を超えると、防振ゴム全体のコストが高くなるため好ましくない。

【0025】

本発明に係る防振ゴムは、前記記載の防振ゴム用ゴム組成物を使用し、加硫、成形して得られることを特徴とする。かかる防振ゴムは、破断強度、破断伸び、ゴム硬度等の低下が抑制され、動倍率等の防振性能が改良され、かつ耐熱性、耐ヘタリ性、耐久性、および経年劣化抑制の効果がバランスよく向上される。このため、特にエンジンマウント、トーションダンパー、ボディマウント、キャップマウント、メンバーマウント、ストラットマウント、マフラーマウント等の自動車用防振ゴムとして好適に用いることができる。

【0026】

本発明に係る防振ゴムの製造方法は、前記記載の防振ゴム用ゴム組成物を170～190で加硫することを特徴とする。かかる製造方法によれば、前記記載の防振ゴム用ゴム組成物を170～190の高温で加硫するため、短時間で加硫を行うことができ、生産性が向上するとともに低コスト化が実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物においては、ゴム成分として天然ゴム単独、または天然ゴムとジエン系合成ゴムとのブレンドが使用される。天然ゴムとジエン系合成ゴムとをブレンドする場合、ジエン系合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)、およびアクリルニトリルブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。かかるジエン系合成ゴムの重合方法やミクロ構造は限定されず、これらのうちの1種または2種以上を天然ゴムにブレンドして使用することができる。

【0028】

天然ゴムとジエン系合成ゴムとをブレンドする場合、そのブレンド比は特に限定されるものではないが、天然ゴムが有する耐疲労性能を維持するため、天然ゴムをゴム成分中、50重量%以上含有することが好ましく、90重量%以上含有することがより好ましい。なお、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムに加えて、ゴム成分として使用可能なゴムとしては、例えば、エチレンプロピレンゴム(EPM)等のオレフィン系ゴム、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)等のハロゲン化ブチルゴム、その他ポリウレタンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、およびクロロスルホン化ポリエチレン等を含めた合成ゴム類等が挙げられる。ただし、ジエン系ゴム以外のゴムは、ゴム成分中40重量%未満であることが好ましく、20重量%未満であることがより好ましい。

【0029】

硫黄は通常のゴム用硫黄であればよく、例えば粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄等を用いることができる。本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物における硫黄の含有量は、ゴム成分100重量部に対して0.1～3重量部であることが好ましい。硫黄の含有量が0.1重量部未満であると、加硫ゴムの架橋密度が不足してゴム強度等が低下し、3重量部を超えると、特に耐熱性および耐久性の両方が悪化する。加硫ゴムのゴム強度を良好に確保し、耐熱性と耐久性をより向上するためには、硫黄の含有量がゴム成分100重量部に対して0.1～2.0重量部であることがより好ましく、0.1～1.2重量部であることがさらに好ましい。

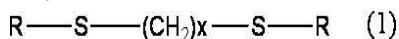
【0030】

本発明に係る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および硫黄系加硫剤を含有する防振ゴム用ゴム組成物において、

- (A) ビスマレイミド化合物、
- (B) 下記式(1)で表される化合物：

【0031】

【化5】



10

20

30

40

50

【0032】

(式中、 x は2～12の整数であって、 R は分子構造中に芳香族炭化水素基もしくは脂肪酸炭化水素を有するチオカルバモイル基、またはベンゾチアゾール基)、および

(C)ヒドラジド化合物、

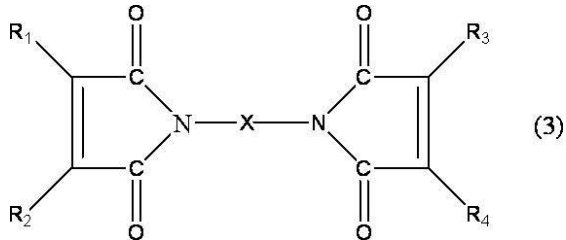
からなる群より選択される、少なくとも2つの化合物を含有する。

【0033】

上記(A)ビスマレイミド化合物は、具体的には下記式(3)で表される。

【0034】

【化6】



10

【0035】

(式中、 X は分子構造中に芳香環を有する炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、または脂肪族炭化水素基。 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、アルキル基、 $-NH_2$ または $-NO_2$ であり、互いに同一であっても異なってもよい。)

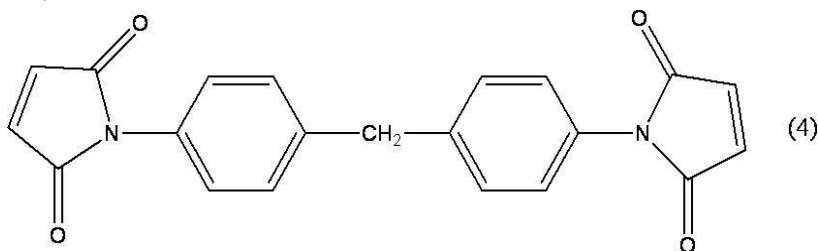
20

【0036】

上記(A)ビスマレイミド化合物としては、下記式(4)で表される N, N' -フェニレンビスマレイミド:

【0037】

【化7】



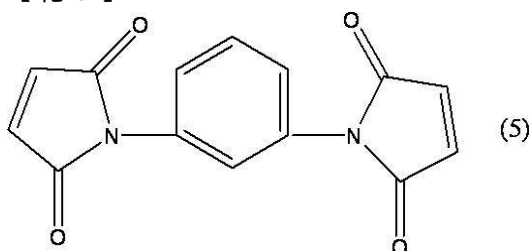
30

【0038】

、下記式(5)で表される4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド:

【0039】

【化8】



40

【0040】

、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン等が好ましく、特に N, N' -フェニレンビスマレイミドまたは4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが好ましい。

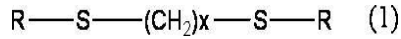
【0041】

50

上記 (B) の化合物は、下記式 (1) で表される :

【0042】

【化9】

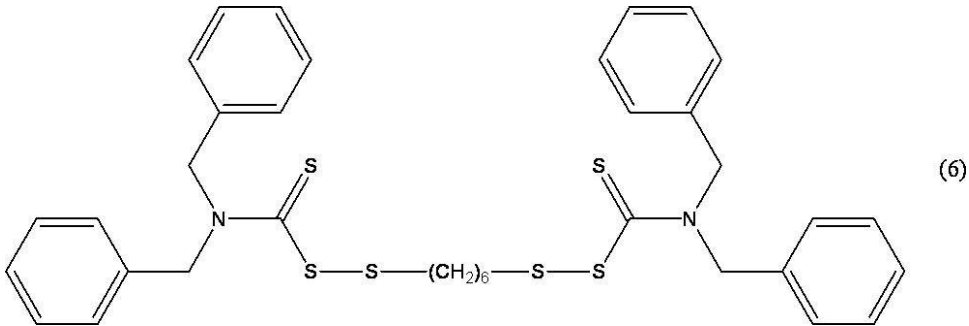


【0043】

(式中、 x は 2 ~ 12 の整数であって、 R は分子構造中に芳香族炭化水素基もしくは脂肪酸炭化水素を有するチオカルバモイル基、またはベンゾチアゾール基)。なお、上記 (B) の化合物としては、下記式 (6) で表される 1, 6 - ビス (N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ) - ヘキサン :

【0044】

【化10】



10

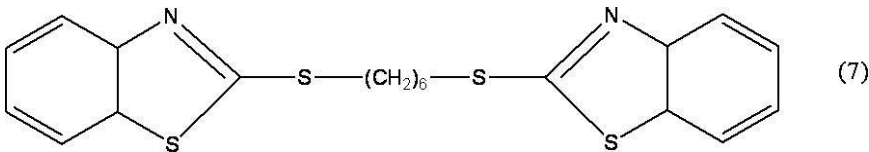
20

【0045】

、または下記式 (7) で表される 1, 6 - ビス (ベンゾチアジルスルフィド) - ヘキサン :

【0046】

【化11】



30

【0047】

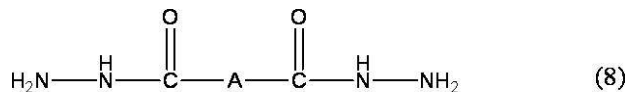
、が好ましい。

【0048】

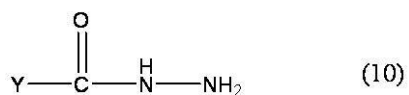
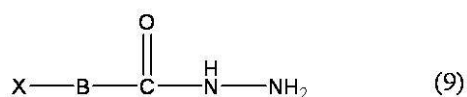
上記 (C) ヒドラジド化合物は、具体的には下記式 (8)、(9) または (10) で表される。

【0049】

【化12】



40



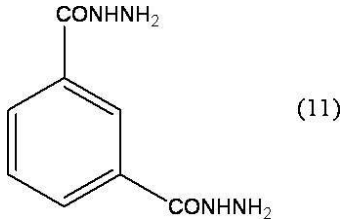
50

【 0 0 5 0 】

(式中、Aは単結合、芳香族由来の2価の基、置換基を有してもよいヒダントイン環由来の2価の基、または炭素数1～18の飽和もしくは不飽和直鎖状炭化水素由来の2価の基であり、Bは置換基Xを有する芳香族由来の1価の基であり、Xはヒドロキシル基またはアミノ基であり、Yはピリジル基またはヒドラジド基であり、R₁～R₄は、各々独立に、水素、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、または1価の芳香族環基である)。なお、上記(C)ヒドラジド化合物としては、下記式(11)で表されるイソフタル酸ジヒドラジド：

【 0 0 5 1 】

【化13】

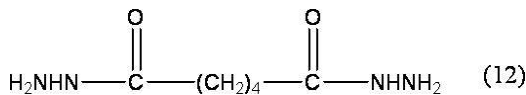


【 0 0 5 2 】

、または下記式(12)で表されるアジピン酸ジヒドラジド：

【 0 0 5 3 】

【化14】



【 0 0 5 4 】

が好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、上記ゴム成分、(A)～(C)の化合物、硫黄系加硫剤と共に、加硫促進剤、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進助剤、加硫遅延剤、有機過氧化物、老化防止剤、ワックスやオイル等の軟化剤、加工助剤等の通常ゴム工業で使用される配合剤を、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。

【 0 0 5 6 】

カーボンブラックとしては、例えばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPF等が用いられる。カーボンブラックは、加硫後のゴムの硬度、補強性、低発熱性等のゴム特性を調整し得る範囲で使用することができる。カーボンブラックの配合量はゴム成分100重量部に対して、20～120重量部の範囲であり、好ましくは30～100重量部であり、より好ましくは30～60重量部である。この配合量が20重量部未満では、カーボンブラックの補強効果が十分に得られず、120重量部を超えると、発熱性、ゴム混合性および加工時の作業性等が悪化する。

【 0 0 5 7 】

加硫促進剤としては、ゴム加硫用として通常用いられる、スルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤等の加硫促進剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。

【 0 0 5 8 】

老化防止剤としては、ゴム用として通常用いられる、芳香族アミン系老化防止剤、アミン-ケトン系老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビスフェノール系老化防止剤、ポリフェノール系老化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、チオウレア系老化防

10

20

30

40

50

止剤等の老化防止剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。

【0059】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、(A)～(C)の化合物、硫黄系加硫剤、加硫促進剤、必要に応じて、カーボンブラック、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤、老化防止剤、ワックス等を、パンバリーミキサー、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。

【0060】

また、上記各成分の配合方法は特に限定されず、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤等の加硫系成分以外の配合成分を予め混練してマスターバッチとし、残りの成分を添加してさらに混練する方法、各成分を任意の順序で添加し混練する方法、全成分を同時に添加して混練する方法等のいずれでもよい。

10

【0061】

上記各成分を混練し、成形加工した後、加硫を行うことで、加硫戻りによる引っ張り特性(破断強度、破断伸び)およびゴム硬度等の低下や静的バネ定数(K_s)の低下が十分に抑制され、かつ耐熱性、耐へたり性、耐久性、および経年劣化抑制の効果がバランスよく向上した防振ゴムを得ることができる。かかる防振ゴムは、エンジンマウント、トーションダンパー、ボディマウント、キャップマウント、メンバーマウント、ストラットマウント、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、特にエンジンマウント等の耐熱性を必要とする自動車用防振ゴムの構成部材として有用である。

20

【実施例】

【0062】

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

【0063】

(ゴム組成物の調製)

ゴム成分100重量部に対して、表1の配合処方に従い、実施例1～3および比較例1～4のゴム組成物を配合し、通常のパンバリーミキサーを用いて混練し、ゴム組成物を調整した。表1に記載の各配合剤を以下に示す。

30

【0064】

a) ゴム成分

(1) 天然ゴム RSS # 3

(2) ポリブタジエンゴム (「BR01」、JSR社製)

b) 硫黄 5%オイル処理硫黄

c) 加硫促進剤

(1) スルフェンアミド系加硫促進剤 N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (「ノクセラ NS-P(NS)」、大内新興化学工業社製)

(2) チウラム系加硫促進剤 テトラメチルチウラムモノスルフィド (「ノクセラ TS(TS-P)」、大内新興化学工業社製)

40

d) 酸化亜鉛 3号亜鉛華

e) ステアリン酸 工業用ステアリン酸

f) 老化防止剤

(1) 芳香族アミン系老化防止剤 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (「アンテージ6C」、川口化学工業社製)

(2) アミン-ケトン系老化防止剤 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体 ノクラック 224(224-S) (「ノクラック 224(224-S)」、大内新興化学工業社製)

g) カーボンブラック FEF (「シーストSO」、東海カーボン社製)

h) プロセスオイル (「プロセスX-140」、ジャパンエナジー社製)

50

i) (A) ビスマレイミド化合物

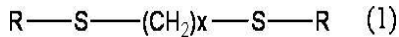
(1) 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド (「BMI-HS」、ケイ・アイ化成社製)

(2) N, N' - フェニレンビスマレイミド (「バルノックPM-P」、大内新興化学工業社製)

j) (B) 下記式(1)で表される化合物:

【0065】

【化13】



10

【0066】

(式中、xは2~12の整数であって、Rは分子構造中に芳香族炭化水素基もしくは脂肪酸炭化水素を有するチオカルバモイル基、またはベンゾチアゾール基)。

(1) 1, 6 - ビス(N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ) - ヘキサン (LANXESS社製)

(2) 1, 6 - ビス(ベンゾチアジルスルフィド) - ヘキサン (LANXESS社製)

k) (C) ヒドラジド化合物

(1) イソフタル酸ジヒドラジド (「IDH」、大塚化学社製)

(2) アジピン酸ジヒドラジド (「ADH」、大塚化学社製)

20

【0067】

各ゴム組成物については、それぞれの加硫ゴムを作製して特性評価を行った。

【0068】

(評価)

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、下記条件下にて加熱、加硫して得られたゴムについて行った。

【0069】

<引っぱり特性およびゴム硬度>

各ゴム組成物を、180 で5分間加硫しつつプレス成形して、加硫ゴムシートを作成した。同様に、各ゴム組成物を、180 で10分間加硫しつつプレス成形して、加硫ゴムシートを作成した。これらのサンプルをJIS5号ダンベルで打ち抜き、厚み2mmのゴムサンプルを作製した。各ゴムサンプルをJIS-K6251に準拠して、破断強度(TB)、破断伸び(EB)およびゴム硬度(Hs:JIS-A)を測定した。破断強度(TB)、破断伸び(EB)およびゴム硬度(Hs:JIS-A)について、180 で5分間加硫したゴムサンプルに対する、10分間加硫したゴムサンプルの測定値の変化率(ゴム硬度に関しては変化量)を算出した。測定値の変化率(ゴム硬度に関しては変化量)が低いほど、加硫戻りが抑制されていることを意味する。評価結果を表1に示す。

30

【0070】

<振動特性>

40

(静的バネ定数(Ks))

各ゴム組成物を、180 で10分間、あるいは180 で15分間、加硫しつつプレス成形して、円柱形状(直径50mm、高さ25mm)の加硫ゴムサンプルを作製した後、かかる加硫ゴムサンプルの上下面に対し、円柱状金具(直径60mm、厚み6mm)の一对を、接着剤を使用して接着することによりテストピースを作製した。作製したテストピースを円柱軸方向に2回、7mm圧縮させた後、歪が復元する際の荷重たわみ曲線から、1.5mmおよび3.5mmのたわみ荷重を測定し、これらの値から静的バネ定数(Ks)を算出した。静的バネ定数(Ks)について、180 で10分間加硫したゴムサンプルに対する、15分間加硫したゴムサンプルの測定値の変化率を算出した。静的バネ定数(Ks)の変化率が低いほど、加硫戻りが抑制されていることを意味する。

50

(動的バネ定数 (K_d))

静的バネ定数 (K_s) を測定する際に使用したテストピースを円柱軸方向に 2.5 mm 圧縮し、この 2.5 mm 圧縮した位置を中心として、下方から 100 Hz の周波数で振幅 0.05 mm の定変位調和圧縮振動を与え、上方のロードセルにて動的加重を検出し、JIS-K 6394 に準拠して動的バネ定数 (K_d) を算出した。動的バネ定数 (K_d) について、180 で 10 分間加硫したゴムサンプルに対する、15 分間加硫したゴムサンプルの測定値の変化率を算出した。動的バネ定数 (K_d) の変化率が低いほど、加硫戻りが抑制されていることを意味する。

(動倍率: K_d / K_s)

動倍率は、以下の式より算出した。

(動倍率) = (動的バネ定数 (K_d)) / (静的バネ定数 (K_s))

動倍率について、180 で 10 分間加硫したゴムサンプルに対する、15 分間加硫したゴムサンプルの測定値の変化率を求めた。測定値の変化率が低いほど、加硫戻りが抑制されていることを意味する。評価結果を表 1 に示す。

【0071】

<バネ定数変化の抑制効果(経年劣化の抑制の効果)>

上記静的バネ定数 (K_s) および動的バネ定数 (K_d) 算出時と同様に、各ゴム組成物を用い、加硫しつつプレス成形して、円柱形状(直径 50 mm、高さ 25 mm)の加硫ゴムサンプルを作製した後、かかる加硫ゴムサンプルの上下面に対し、円柱状金具(直径 60 mm、厚み 6 mm)の一对を、接着剤を使用して接着することによりテストピースを作製した。このテストピースを、ギアオープンにて 100 × 500 時間熱老化させた。熱老化後のテストピースをギアオープンから取り出し、室温にて少なくとも 8 時間放置した後、静的バネ定数 (K_s) および動的バネ定数 (K_d) を上記と同様の条件にて測定した。これらの測定結果に基づき、熱老化前後での静的バネ定数 (K_s) および動的バネ定数 (K_d) の変化率を算出した。測定値の変化率が低いほど、経年劣化の抑制の効果が優れていることを意味する。評価結果を表 1 に示す。

【0072】

<耐ヘタリ性(圧縮永久歪)>

各ゴム組成物を、180 で 5 分間、あるいは 180 で 10 分間、加硫しつつプレス成形して、円柱形状(直径 29 mm、高さ 12.5 mm)の加硫ゴムサンプルを作製した。かかる加硫ゴムサンプルを使用し、JIS-K 6262 に準拠して、所定の条件下(100、試験時間 240 時間、圧縮率 25%)にて圧縮永久歪を測定した。かかる圧縮永久歪が小さいほど、耐ヘタリ性が優れていることを意味する。評価結果を表 1 に示す。

【0073】

<耐熱性>

各ゴム組成物を、180 で 5 分間、あるいは 180 で 10 分間、加硫しつつプレス成形した後、JIS 5 号ダンベルで打ち抜き、厚み 2 mm のゴムサンプルを作製した。かかるゴムサンプルを使用し、JIS-K 6257 に準拠して熱老化試験を行った。熱老化試験では、ギアオープン(東洋精機社製)を使用し、100 で 1000 時間、ゴムサンプルを熱老化させた。熱老化前後のゴムサンプルの破断伸び (EB) をそれぞれ測定し、その変化率を算出した。測定値の変化率が低いほど、耐熱性に優れていることを意味する。評価結果を表 1 に示す。

【0074】

<耐久性>

各ゴム組成物を、所定の角型形状(縦 30 mm、横 50 mm、高さ 40 mm)となるように射出成形し、180 で 10 分間、あるいは 180 で 15 分間、加硫を行うことで加硫ゴムサンプルを作製した。かかる加硫ゴムサンプルを使用して、定加重上下加振試験を行った。180 で 10 分間加硫したゴムサンプルに対する、15 分間加硫したゴムサンプルの測定値(定加重上下加振試験)の保持率を算出した。測定値の保持率が 100% に近づくほど、耐久性に優れていることを意味する。評価結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
天然ゴム	80	80	80	80	80	80	80
ポリブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤(1)	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤(2)	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック	40	40	40	40	40	40	40
プロセスオイル	4	4	4	4	4	4	4
(A)ビスマレイミド化合物(1)	1	1	1	-	-	-	-
(A)ビスマレイミド化合物(2)	-	-	-	-	1	-	-
(B)化合物(1)	1	1	1	-	-	1	-
(B)化合物(2)	-	-	-	-	-	-	-
(C)ヒドラジド化合物(1)	-	-	-	-	-	-	1
(C)ヒドラジド化合物(2)	-	-	-	-	-	-	-
硫黄	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	3
加硫促進剤(1)	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
<引っ張り物性およびゴム硬度>							
TB(MPa)の変化率(%)	4	-2	-3	-2	-6	-10	-15
EBの変化率(%)	0	2	-2	-3	-5	-6	-6
Hsの変化率(%)	1	0	0	0	-2	-2	-3
<振動特性>							
Ks(N/mm)の変化率(%)	5	-2	-3	-2	-5	-8	-15
Kd(N/mm)の変化率(%)	-2	1	1	-3	-6	-4	-6
動位率の変化率(%)	-5	0	2	-1	0	5	12
<バネ定数変化の抑制効果(経年劣化の抑制の効果)>							
Ks(N/mm)の変化率(%)	2	8	10	6	7	25	45
Kd(N/mm)の変化率(%)	3	10	14	10	6	27	60
<耐へたり性(圧縮永久歪)>							
180℃-5分間加硫	35	38	44	42	45	50	65
180℃-10分間加硫	30	35	41	42	43	48	58
<耐熱性(EBの変化率(%)>							
180℃-5分間加硫	-37	-47	-59	-42	-48	-62	-75
180℃-10分間加硫	-34	-41	-57	-39	-49	-60	-77
<耐久性>							
耐久性の保持率(%)	98	94	89	87	86	84	78

10

20

30

【 0 0 7 6 】

表1の結果から、実施例1~3のゴム組成物の加硫ゴムは、高温(170~190)で加硫した場合でも、加硫戻りによる引っ張り特性(破断強度、破断伸び)およびゴム硬度等の低下や静的バネ定数(Ks)の低下が十分に抑制され、かつ耐熱性、耐へたり性、耐久性、および経年劣化抑制の効果の点でバランスよく向上していることがわかる。一方、比較例1~4のゴム組成物の加硫ゴムは、耐熱性、耐久性や耐へたり性等のいずれかにおいて、実施例1~3のゴム組成物の加硫ゴムに比べて劣ることがわかる。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-049047(JP,A)
特開2001-172431(JP,A)
特開平02-284935(JP,A)
特開2004-352820(JP,A)
特開2006-045471(JP,A)
特開2004-307621(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14