

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5133503号
(P5133503)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L	21/00	(2006.01)	CO8L	21/00
CO8K	3/34	(2006.01)	CO8K	3/34
CO8K	5/3415	(2006.01)	CO8K	5/3415
CO8K	5/54	(2006.01)	CO8K	5/54
CO9K	3/00	(2006.01)	CO9K	3/00

P

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-44142 (P2005-44142)
 (22) 出願日 平成17年2月21日(2005.2.21)
 (65) 公開番号 特開2006-131871 (P2006-131871A)
 (43) 公開日 平成18年5月25日(2006.5.25)
 審査請求日 平成20年1月21日(2008.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-295716 (P2004-295716)
 (32) 優先日 平成16年10月8日(2004.10.8)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 齊藤 崇浩
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防振ゴム組成物及び防振ゴム部材

(57) 【特許請求の範囲】

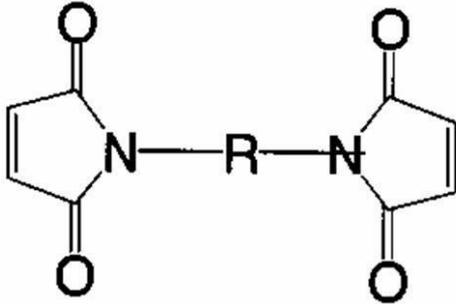
【請求項1】

溶液重合末端変性SBR及びブチル系ゴムを混合してなるゴム成分と、シリカゲルと、シランカップリング剤と、硫黄と、加硫剤として下記一般式(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種とを含有する防振ゴム組成物であって、

前記溶液重合末端変性SBRが、エポキシ基及びアミノ基を官能基として含み、

前記ゴム成分中の各成分の配合量が、前記溶液重合末端変性SBRが80~20重量%であり、前記ブチル系ゴムが20~80重量%であることを特徴とする防振ゴム組成物。

【化 1】



一般式 (2)

[一般式(2)中、Rは、炭素数5～18の芳香族基又はアルキル基を含む炭素数7～24の芳香族基を表す。]

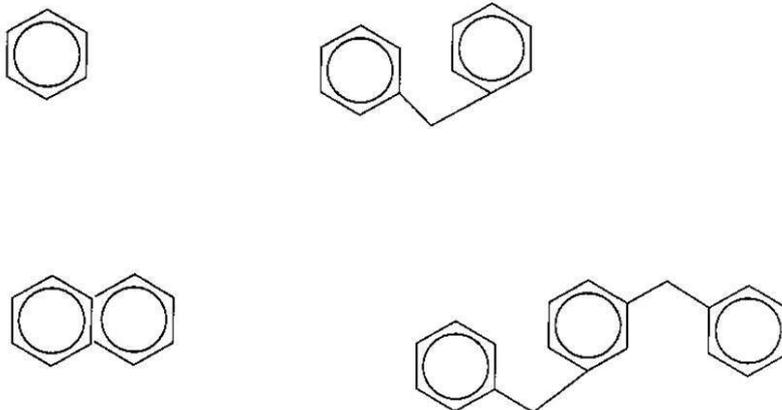
【請求項 2】

前記シリカゲルの窒素吸着比表面積(BET法)が70～240 m²/gであり、ゴム成分100重量部に対してシリカゲルの配合量が10～100重量部であり、かつ前記シランカップリング剤が窒素原子又は硫黄原子を含む化学構造であり、シランカップリング剤の配合量がシリカゲルに対して1.0～10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 3】

前記一般式(2)におけるRが、下記構造を有する2価の基を有することを特徴とする請求項1または2に記載の防振ゴム組成物。

【化 2】



【請求項 4】

前記ビスマレイミド化合物が、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)ビスマレイミドであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 5】

前記硫黄の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.1～1.0重量部であり、前記ビスマレイミド化合物の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.5～10重量部であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 6】

前記硫黄の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.1～1.0重量部であり、前記ビスマレイミド化合物の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.5～10重量部

10

20

30

40

50

であり、かつ前記ビスマレイミド化合物が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)ビスマレイミドであることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項7】

請求項1から6のいずれか1項に記載の防振ゴム組成物を用いてなることを特徴とする防振ゴム部材。

【発明の詳細な説明】

【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及び防振ゴム部材に関する。 10

【背景技術】

【0002】

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は種々の配合があり、通常、天然ゴム等のゴム成分に、充填剤として、カーボンブラック、硫黄、亜鉛華、老化防止剤、加硫促進剤等が用いられている。中でも、カーボンブラックとしては、一般的にFEFやFTカーボンといった大粒径のものが用いられている。そして、カーボンブラックの粒径、ストラクチャー、表面状態によって防振ゴムの動特性を制御し低動倍化する技術は多数の報告例がある。この場合、弾性率(静パネ)を高めるために配合量を増量すると、動倍率が上昇し、自動車に適用した場合乗り心地が悪化するとともに、耐久性も悪化する 20 という問題がある。

【0003】

一方、カーボンブラックの欠点を解消したシリカゲルを使用した例が知られている。シリカゲルを充填剤とした防振ゴム組成物として、例えば、BET比表面積を規定して低動倍、耐熱性のエンジンマウント用防振ゴム組成物(例えば、特許文献1参照。)や、シランカップリング剤処理を施した天然シリカを用いた低動倍率の防振ゴム組成物(例えば、特許文献2参照。)が知られている。このような防振ゴム組成物は、カーボンブラックを充填剤とした場合と比較すると、動倍率の上昇と耐久性の悪化は小さいが十分とは言えない。また、シリカを高充填するとムーニー粘度上昇、コンプレッションセット性が悪化する という問題がある。 30

【0004】

また、カーボンブラック及びシリカを充填剤として用いる硫黄加硫系のゴム組成物が知られていて、耐疲労性に優れている。しかし、耐熱性が低く、熱劣化によるゴム強度の低下が大きいという問題がある。さらに、加硫剤としてビスマレイミドを含むゴム組成物が知られている(例えば、特許文献3~5参照。)。しかし、従来は、耐疲労性が硫黄加硫剤系よりも劣り、防振ゴム特性としては貯蔵弾性率が高いために動倍率が高いという問題がある。以上から、シリカを用いる防振ゴム組成物においてはさらなる改善が求められる。

【0005】

一方、防振ゴムにおいて、高減衰であることと、低動倍率であることとは二律背反の関係にある。つまり、高減衰及び低動倍率のいずれか一方を達成しようとするると他方の達成が困難となる。この課題を解決するために、従来、ジエン系ゴムとイソブチレン-臭素パラメチルスチレン重合体をブレンドしてなるゴム成分を用いる(例えば、特許文献6参照。)、又は低動倍率のゴムマトリックス中に高減衰を示す材料を海島構造の状態分散させる(例えば、特許文献7参照。)という技術が知られている。また、理想とする特性を得るため、エチレングリコールなどの液体を封入した防振ゴム構造体が一般的に用いられている。 40

【0006】

前記二律背反の課題を解決するための技術は未だ理想的な特性には届いておらず、特に、後者(特許文献7)においては特性発現のために高減衰を示す材料のマスターバッチを 50

事前に作製する必要があるという生産上の課題も残されている。また、減衰性を確保するためブチルゴムを多量配合すると耐久性に劣るという問題がある。

- 【特許文献1】特開平11-193338号公報
- 【特許文献2】特開2002-98192号公報
- 【特許文献3】特開2001-172431号公報
- 【特許文献4】特開2002-327093号公報
- 【特許文献5】特開平3-258840号公報
- 【特許文献6】特開平8-134269号公報
- 【特許文献7】特開2001-302846号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明の目的は、動倍率が小さく、かつ耐熱性が高い防振ゴム組成物、及び該防振ゴム組成物を用いた防振ゴム部材を提供することにある。

本発明の別の目的は、高減衰かつ低動倍率で、耐久性が高い防振ゴム組成物、及び該防振ゴム組成物を用いた防振ゴム部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

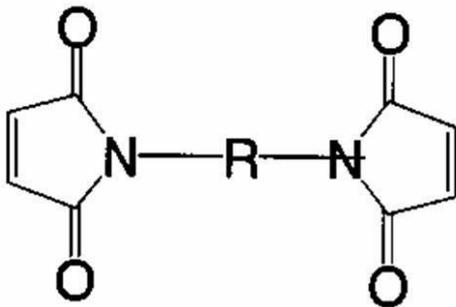
【0016】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 溶液重合末端変性SBR及びブチル系ゴムを混合してなるゴム成分と、シリカゲルと、シランカップリング剤と、硫黄と、加硫剤として下記一般式(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種とを含有する防振ゴム組成物であって、前記溶液重合末端変性SBRが、エポキシ基及びアミノ基を官能基として含み、前記ゴム成分中の各成分の配合量が、前記溶液重合末端変性SBRが80~20重量%であり、前記ブチル系ゴムが20~80重量%であることを特徴とする防振ゴム組成物である。

【0017】

【化2】



一般式(2)

[一般式(2)中、Rは、炭素数5~18の芳香族基又はアルキル基を含む炭素数7~24の芳香族基を表す。]

【0019】

<2> 前記シリカゲルの窒素吸着比表面積(BET法)が70~240m²/gであり、ゴム成分100重量部に対してシリカゲルの配合量が10~100重量部であり、かつ前記シランカップリング剤が窒素原子又は硫黄原子を含む化学構造であり、シランカップリング剤の配合量がシリカゲルに対して1.0~10重量%であることを特徴とする前記<1>に記載の防振ゴム組成物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

< 3 > 前記一般式 (2) における R が、下記構造 (後述の [化 4]) を有する 2 価の基を有することを特徴とする前記 < 1 > または < 2 > に記載の防振ゴム組成物である。

< 4 > 前記ビスマレイミド化合物が、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) ビスマレイミドであることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 3 > に記載の防振ゴム組成物。

< 5 > 前記硫黄の配合量が、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部であり、前記ビスマレイミド化合物の配合量が、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ~ 1 0 重量部であることを特徴とする前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の防振ゴム組成物である。

10

< 6 > 前記硫黄の配合量が、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 . 0 重量部であり、前記ビスマレイミド化合物の配合量が、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ~ 1 0 重量部であり、かつ前記ビスマレイミド化合物が 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) ビスマレイミドであることを特徴とする前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載の防振ゴム組成物である。

【 0 0 2 1 】

< 7 > 前記 < 1 > から < 6 > のいずれか 1 項に記載の防振ゴム組成物を用いてなることを特徴とする防振ゴム部材である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、動倍率が小さく、かつ耐熱性が高い防振ゴム組成物、及び該防振ゴム組成物を用いた防振ゴム部材を提供することができる。

また、本発明によれば、高減衰かつ低動倍率で、耐久性が高い防振ゴム組成物、及び該防振ゴム組成物を用いた防振ゴム部材を提供することにある。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の防振ゴム組成物について説明する。まず、第 1 の態様について説明する。

第 1 の態様によると、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうちの少なくとも 1 種のゴムからなるゴム成分と、加硫剤として下記一般式 (1) で表されるビスマレイミド化合物及び / 又は下記一般式 (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、シリカゲルと、シランカップリング剤とを含有することを特徴としている。以下、ゴム成分をはじめとする各成分について説明する。

30

【 0 0 2 4 】

[ゴム成分]

ゴム成分としては、天然ゴム、ブタジエンゴム (B R)、スチレンブタジエンゴム (S B R)、ニトリルゴム (N B R)、イソプレングム (I R)、クロロプレングム (C R) 等のジエン系ゴム、エチレンプロピレングム (E P R、E P D M)、ブチルゴム (I I R) 等のオレフィン系ゴム、臭素化ブチルゴム (B r - I I R) 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、クロロスルホン化ポリエチレン等を含めた合成ゴム類、天然ゴム等が例示され、これらを単独または 2 種以上混合して用いることができる。これらの中でも、前記ゴム成分が、天然ゴム、又は、天然ゴムと、ブタジエンゴム、イソプレン、スチレンブタジエンゴム、E P D M、ブチルゴム、及びハロゲン化ブチルゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種とのブレンド材料が好適であり、より具体的には、天然ゴム単独、天然ゴムとブタジエンゴムの併用、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムの併用のいずれかが好適である。

40

【 0 0 2 5 】

[加硫剤]

(ビスマレイミド化合物)

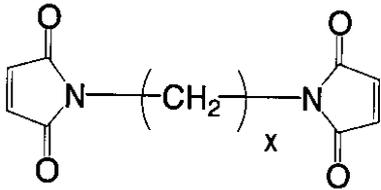
前記防振ゴム組成物には、加硫剤として、加硫剤として下記一般式 (1) で表されるビ

50

スマレイミド化合物及び/又は下記一般式(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種を含有する。

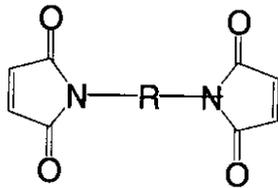
【0026】

【化3】



一般式(1)

10



一般式(2)

20

[一般式(1)中、xは1~20の整数を表す。一般式(2)中、Rは、炭素数5~18の芳香族基又はアルキル基を含む炭素数7~24の芳香族基を表す。]

【0027】

前記一般式(1)中、xは1~20の整数を表すが、好ましくは、4~12の整数であり、より好ましくは、6~8の整数である。

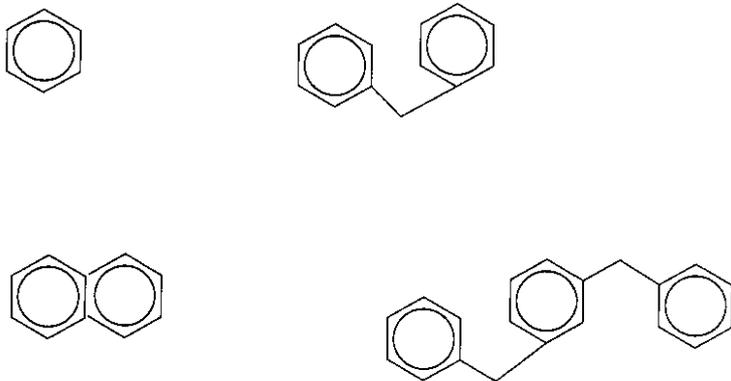
【0028】

前記一般式(2)中、Rが表す炭素数5~18の芳香族基、アルキル基を含む炭素数7~24の芳香族基としては、以下の構造([化4]参照)を有する2価の基が好ましい。なお、以下の構造においては2つの結合手が記されていないが、以下の構造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価の基を構成する。

30

【0029】

【化4】



40

【0030】

一般式(1)又は一般式(2)で表される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

50

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、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)ビスマレイミドが効果が顕著な点で特に好ましい。

【0031】

前記防振ゴム組成物において、前記一般式(1)又は一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物は、ゴム成分100重量部に対して0.1~10重量部の割合で含有することが好ましい。該含有量が1重量部未満であると、弾性率が低く、耐熱性も悪化する。10重量部を超えて含有させてもそれ以上の効果は得られない。前記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物の含有量は0.5~7.5重量部がより好ましく、1.0~5.0重量部がさらに好ましい。

10

【0032】

(硫黄)

前記防振ゴム組成物は、前記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物に加え、さらに、前記ゴム成分100重量部に対して硫黄を0.1~2.0重量部の割合で含有することが好ましい。硫黄の含有量が0.1重量部以下では加硫が有効に進行しないことがあり、2.0重量部を超えると、耐熱性、コンプレッションセット性が悪化することがある。

【0033】

[シリカゲル]

前記防振ゴム組成物は、シリカゲルを含有するが、該シリカゲルの含有量としては、ゴム成分100重量部に対して、5~150重量部含有することが好ましい。5重量部未満では、静バネ定数が低く、防振ゴムになり得ないことがあり、150重量部を超えると、ゴムに混練することが困難になる。

20

【0034】

前記シリカゲルとしては、窒素吸着比表面積(BET法)230m²/g以下の範囲の湿式シリカであることが好ましい。窒素吸着比表面積(BET法)230m²/gを超えると、ゴム成分への分散が困難となる。

【0035】

[シランカップリング剤]

前記防振ゴム組成物に含有する前記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、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(γ -メトキシ-エトキシ)シラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、及び γ -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、 γ -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。

30

40

【0036】

硫黄原子又は窒素原子を含有する分子構造のシランカップリング剤としては、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -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、

50

トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトラスルフィドなどの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〕トラスルフィドが好適に使用することができる。

【0037】

前記シランカップリング剤の添加量としては、前記シリカゲルに対して1～20重量%であることが好ましく、0.5～15重量%であることがより好ましく、1～10重量%であることがさらに好ましい。1重量部未満では、カップリング効果が得られず、ゴムとしての物性が著しく低下する。また、20重量%を超えて添加してもそれ以上の効果は得られない。

10

【0038】

前記防振ゴム組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加することができる。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。

【0039】

前記充填剤としては、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、ハードクレー、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；カーボンブラック、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。

20

【0040】

前記軟化剤としては、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、並びにアロマティック系オイル、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。

30

【0041】

前記防振ゴム組成物は、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する。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。

【0042】

次に、本発明の防振ゴム組成物の第2の態様について説明する。第2の態様における防振ゴム組成物は、溶液重合末端変性SBR及びブチル系ゴムのブレンド材料よりなるゴム成分と、シリカゲルと、シランカップリング剤と、硫黄と、ビスマレイミド化合物とを含有することを特徴とする防振ゴム組成物であって、前記溶液重合末端変性SBRには、エポキシ基及びアミノ基が官能基として含まれ、前記ゴム成分中の各成分の配合量が、前記溶液重合末端変性SBRが80～20重量%であり、前記ブチル系ゴムが20～80重量%である。

40

第2の態様における防振ゴム組成物は、充填剤としてシリカゲルとシランカップリング剤とを用いることにより、高耐久・低動倍化を図ることができる。同時に、分子内にエポキシ基及びアミノ基を有する溶液重合末端変性SBRを用いることで、シリカとの親和性が向上し、更なる高耐久化と低動倍化が可能となる。また、溶液重合末端変性SBRのスチレン含有率を選択することで高減衰化も可能となり、減衰性を維持したまま耐久性に劣

50

るブチル系ゴムの配合部数を減少させることができる。また、後述するように、架橋剤にビスマレイミド化合物を使用することでさらなる低動倍化を図ることができる。

【0043】

[ゴム成分]

第2の態様におけるゴム成分は、溶液重合末端変性SBR及びブチル系ゴムのブレンド材料よりなる。本発明において使用する溶液重合末端変性SBRは、分子内にエポキシ基及びアミノ基を官能基として含むが、該官能基を含むことにより、シリカゲルのゴム中への分散性が向上し低動倍化の効果が発現する。

エポキシ基は、分子内に2個以上含むことが好ましく、同様にアミノ基は1個以上含むことが好ましい。

このような溶液重合末端変性SBRとしては、旭化成(株)製のタフデンE50、同E60、アサブレンE10、同E15などを使用することができる。溶液重合末端変性SBRの製造方法としては特開2002-284930号公報、特開2002-284932号公報に記載されている。

【0044】

以上のゴム成分中の各成分の配合量としては、溶液重合末端変性SBRが80~20重量%であり、ブチル系ゴムが20~80重量%である。溶液重合末端変性SBRの配合量が20重量%未満では防振ゴムとして必要なゴム物性が確保できないことがあり、ブチル系ゴムの配合量が20重量%未満では十分な減衰性が発現されない場合がある。

【0045】

[シリカゲル]

第2の態様におけるシリカゲルの含有量としては、ゴム成分100重量部に対して、10~100重量部含有することが好ましい。10重量部未満では、静バネ定数が低く、防振ゴムになり得ないことがあり、100重量部を超えると、ゴムに混練することが困難になる。

【0046】

本態様のシリカゲルとしては、窒素吸着比表面積(BET法)70~240 m^2/g の範囲の湿式シリカであることが好ましい。窒素吸着比表面積(BET法)240 m^2/g を超えると、ゴム成分への分散が困難となる。また、70 m^2/g 未満では、補強効果が低いため、ゴム物性が悪化し耐久性に劣る。

【0047】

[シランカップリング剤]

第2の態様において、シランカップリング剤としては第1の態様と同じものを使用することができ、好ましい例も同様である。本態様におけるシランカップリング剤の配合量はシリカゲルに対して0.1~10重量%が好ましい。

【0048】

[加硫剤]

第2の態様においては、加硫剤として、硫黄とビスマレイミド化合物とを必須成分として含む。

硫黄としては、前記ゴム成分100重量部に対して0.1~1.0重量部の割合で含有することが好ましい。硫黄の含有量が0.1重量部未満では加硫が有効に進行しないことがあり、1.0重量部を超えると、耐熱性、コンプレッションセット性が悪化することがある。

また、ビスマレイミド化合物としては、既述の一般式(2)で表されるビスマレイミド化合物の他、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、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、N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドを使用することができる。ビスマレイミド化合物の中でも特に、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)ビスマレイミドが効果が顕

10

20

30

40

50

著な点で特に好ましい。

【0049】

以上の第2の態様の防振ゴム組成物は、前記シリカゲルの窒素吸着比表面積(BET法)が $70 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ゴム成分100重量部に対してシリカゲルの配合量が10～100重量部であり、かつ前記シランカップリング剤が窒素原子又は硫黄原子を含む化学構造であり、シランカップリング剤の配合量がシリカゲルに対して1.0～10重量%であることが好ましい。

窒素吸着比表面積(BET法) $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではゴム物性が著しく悪化し耐久性に劣る場合があり、 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとゴム成分への分散が困難となる。

また、シリカゲルの含有量が10重量部未満では、ゴム物性が悪化し耐久性に劣る場合があり、100重量部を超えると、ゴムに対する分散が困難となり動倍率が悪化することがある。

シランカップリング剤の配合量が10重量部未満ではカップリング剤の効果が発現されず、動倍率が悪化する。また、10%を超えて添加してもそれ以上の効果は発揮されない。

【0050】

また、第2の態様において、前記硫黄の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.1～1.0重量部であり、前記ビスマレイミド化合物の配合量が、ゴム成分100重量部に対して0.5～10重量部であり、かつ前記ビスマレイミド化合物が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)ビスマレイミドであることが好ましい。

硫黄の配合量及びビスマレイミドの配合量が前記下限を下回ると架橋密度が低くゴム物性が著しく悪化する。また、上限を超えると耐熱性が悪化する。

【0051】

<防振ゴム部材>

本発明の防振ゴム部材は、前記本発明の防振ゴム組成物を用いてなることを特徴としている。すなわち、本発明の防振ゴム部材は、既述の第1の態様及び第2の態様における本発明の防振ゴム組成物を加硫成形してなるものである。

【0052】

本発明の防振ゴム部材は、具体的には、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、ビスカスラバーダンパー、センターサポートゴムなどに適用することにより、第1の態様の防振ゴム組成物に起因するものにおいては、動倍率が小さく、かつ耐久性が高い部材が得られ、第2の態様の防振ゴム組成物に起因するものにおいては、高減衰かつ低動倍率で、耐久性が高い部材が得られる。すなわち、いずれの場合も動倍率と耐久性を双方同時に改善することができる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

[実施例1～5及び比較例1～4]

各実施例及び比較例ごとに、表1に示す配合成分を溶融混練して、実施例1～5及び比較例1～4の防振ゴム組成物を調製した。

【0055】

10

20

30

40

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NIPSIL VN3	20	30	40	30	-	40	40	-	-
NIPSIL ER	-	-	-	-	50	-	-	-	-
NIPSIL KQ	-	-	-	-	-	-	-	40	-
FEFカーボンブラック	-	-	-	-	-	-	-	-	20
SI-69	2.0	3.0	4.0	3.0	5.0	4.0	-	-	-
アロマ系オイル	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5
RD	2	2	2	2	2	2	2	2	2
6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5
ビスマレイミドA	5.0	5.0	5.0	-	5.0	-	5.0	5.0	5.0
ビスマレイミドB	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
CZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TBT	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ムーニー粘度	42	51	60	55	55	61	120	90	43
ゴム硬度Hs(°)	51	57	66	65	65	58	54	64	65
引っ張り強さ(MPa)	29	28	28	26	26	28	21	22	25
伸び(%)	660	600	550	530	530	750	800	640	480
Md50(MPa)	1.0	1.2	1.5	1.6	1.6	0.9	0.9	1.0	1.6
伸長疲労耐久($\times 10^3$ N)	26	22	20	16	18	36	50	30	7
熱老化後Tb変化率(%)	-6%	-5%	-5%	-5%	-7%	-15%	-8%	-10%	-10%
Ks(N/mm)	115	140	200	135	205	135	160	205	190
Kd(N/mm)@100Hz	138	189	314	183	312	238	400	412	220
Kd100/Ks	1.20	1.35	1.57	1.36	1.52	1.76	2.50	2.01	1.80
動特性	○	○	○	○	○	x	x	x	△

【 0 0 5 6 】

表 1 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。

NIPSIL VN3 : 沈降式シリカ、BET比表面積180~230 m²/g (東ソー・シリカ(株)製)

10

20

30

40

50

NIP SIL ER : 沈降式シリカ、BET比表面積 $70 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ (東ソー・シリカ(株)製)

NIP SIL KQ : 沈降式シリカ、BET比表面積 $215 \sim 285 \text{ m}^2/\text{g}$ (東ソー・シリカ(株)製)

SI-69 : シランカップリング剤 (デグッサ製)

RD : 老化防止剤 (大内新興化学工業社製)

6C : 老化防止剤 (大内新興化学工業社製)

ビスマレイミドA : N, N' - m - フェニレンビスマレイミド

ビスマレイミドB : N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン)ビスマレイミド

CZ : 加硫促進剤 (大内新興化学工業社製)

TBT : 加硫促進剤 (大内新興化学工業社製)

【0057】

得られた実施例1~5及び比較例1~4の防振ゴム組成物について、ゴム物性を評価するために所定寸法のテストピースを加硫成形し、ムーニー粘度、ゴム硬度Hs、引っ張り強さ、伸び、Md50、伸長疲労耐久、及び熱老化後Tb変化率の各ゴム物性を測定した。測定方法について以下に示す。

【0058】

[測定方法]

(1) ムーニー粘度

JIS K 6300のムーニー粘度試験に準拠して、ムーニー粘度を測定した。結果を表1に示す。

(2) ゴム硬度Hs

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。結果を表1に示す。

(3) 引っ張り強度(Tb)、伸び、及びMd50(50%応力)

JIS K 6251に準拠して引っ張り強度及び伸びについて測定した。結果を表1に示す。

(4) 伸長疲労耐久

室温下200%伸長を繰り返し、破断までの回数Nを計数した。結果を表1に示す。

(5) 熱老化後Tb変化率(%)

熱老化は100ギヤオープンで100時間行い、オープンから取り出し後、室温で24時間放置後に、Tb(引っ張り強度)を求めた。また、前記初期のTbに対する熱老化100時間後のTbの変化率を示した。

【0059】

上記各防振ゴム組成物を用いて直径30mm、高さ30mmの円柱の試験片を作製した。そして、この試験片を用いて、JIS K 6385に準拠して静的バネ定数(Ks)、動的バネ定数(Kd@100Hz)、及び動倍率(Kd/Ks)を測定した。結果を表1に示す。各測定方法及び評価方法は以下の通りである。

【0060】

・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20mm/分で0mm~+4.5mm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=1.5~3.0mmで算出した。

【0061】

・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%(3mm)たわむ荷重の下で、試験片の軸直角方向に振動数100Hz、振幅±0.05mmで条件で測定した。

【0062】

10

20

30

40

50

・動特性

K s 対比低動倍化効果大きいものを「 」、中程度のものを「 」、動倍率が悪いものを「 x 」として評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

表 1 より、実施例 1 ~ 5 は、動倍率が小さくかつ耐熱性が高かったのに対し、比較例 1 ~ 4 は動倍率及び耐熱性の両方又はいずれか一方が劣っていた。

【 0 0 6 4 】

[実施例 6 ~ 9 及び比較例 5 ~ 7]

各実施例及び比較例ごとに、表 2 に示す配合成分を溶融混練して、実施例 6 ~ 9 及び比較例 5 ~ 7 の防振ゴム組成物を調製した。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6	比較例 7
末端変性 SBR A	82.5	82.5	82.5	-	-	82.5	82.5
末端変性 SBR B	-	-	-	60	-	-	-
SBR 1712	-	-	-	-	82.5	-	-
塩素化ブチルゴム	40	40	40	40	40	40	40
シリカゲル A	50	25	-	40	50	50	-
シリカゲル B	-	-	50.0	-	-	-	-
N550 C/B	-	-	-	-	-	-	40
TESPT	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
アロマ系オイル	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
RD	2	2	2	2	2	2	2
6C	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
N,N'-m-フェニルビスマレイミド	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-	3.0
CZ	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ムーニー粘度	55	40	40	51	49	55	42
ゴム硬度 Hs (°)	60	48	53	60	60	60	58
Tb (MPa)	13	10	10	14	13	13	9
Eb (%)	510	420	360	540	480	520	280
伸長疲労耐久 (N)	7000	7500	4800	9200	6400	7200	1100
ゴム物性・耐久性	○	○	○	○	○	○	x
Es (Kgf/cm ²)	29.8	20.7	24.5	32.1	34.3	24.6	29.9
tan δ @15Hz	0.31	0.31	0.33	0.23	0.33	0.32	0.28
Ed (kgf/cm ²)@100hz	70.5	28.2	44.1	65.3	92.9	76.7	82.8
Ed ₁₀₀ /Es	2.37	1.85	1.80	2.04	2.71	3.12	2.77
動特性	○	○	○	○	x	x	x
総合評価	○	○	○	○	x	x	x

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

表 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。なお、表 1 において説明したものは記載を省略する。

末端変性 S B R A : 結合スチレン量 3 2 %、油展 3 7 . 5 p h r (旭化成、タフデン E 6 0)

末端変性 S B R B : 結合スチレン量 2 3 %、非油展 (旭化成、アサブレン E 1 5)

シリカゲル A : B E T 比表面積 1 9 0 m² / g

シリカゲル B : B E T 比表面積 1 0 0 m² / g

N 5 5 0 : カーボンブラック (旭カーボン (株) 製)

T E S P T : シランカップリング剤 (デグッサ製)

10

【 0 0 6 7 】

得られた実施例 6 ~ 9 及び比較例 5 ~ 7 の防振ゴム組成物について、ゴム物性を評価するために所定寸法のテストピースを加硫成形し、ムーニー粘度、ゴム硬度 H s、引っ張り強さ T b、引っ張り伸び E b、及び伸長疲労耐久性の各ゴム物性を測定した。ムーニー粘度、ゴム硬度 H s、引っ張り強さ T b、及び伸長疲労耐久の測定方法については、実施例 1 ~ 5 で説明した方法と同じである。結果を表 2 に示す。なお、引っ張り伸び E b の測定は J I S K 6 2 5 1 に準拠して実施した。

また、ゴム物性・耐久性において、T b 1 0 M P a 以上、E b 3 0 0 % 以上、かつ伸長疲労耐久性が良好な場合を「○」、いずれか 1 つでも前記の値を下回る場合を「×」として評価した。

20

【 0 0 6 8 】

上記各防振ゴム組成物を用いて厚さ 2 m m、幅 2 m m の試験片を作製した。そして、この試験片を用いて、J I S K 6 3 9 4 に準拠して静的バネ定数 (E s)、動的バネ定数 (E d @ 1 0 0 H z、0 . 2 %)、及び動倍率 (E d / E s)、及び t a n (1 5 H z、2 . 0 %) を測定した。結果を表 2 に示す。各測定方法及び評価方法は以下の通りである。

【 0 0 6 9 】

また、動特性評価において、t a n 対比動倍率が低いものを「○」、t a n 対比動倍率が高いものを「×」として評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

表 2 より、実施例 6 ~ 9 は、動特性及び耐久性が高かったのに対し、比較例 5 ~ 7 は動特性においてはすべて劣っていた。特に、汎用の未変性 S B R を用いた比較例 1 は動倍率が劣り、マレイミドを添加しなかった比較例 2 は動倍率も耐熱性も悪く、カーボンブラックを配合した比較例 3 は物性、耐久性、動倍率すべてにおいて劣っていた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 1 6 F 1/36 (2006.01) F 1 6 F 1/36 C
F 1 6 F 15/08 (2006.01) F 1 6 F 15/08 D

(72)発明者 中飯 浩二
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 赤澤 高之

(56)参考文献 特開2001-049047(JP,A)
特開2002-121326(JP,A)
特開平03-258840(JP,A)
特開2004-250685(JP,A)
特開2002-284932(JP,A)
特開平08-303524(JP,A)
特開2003-049022(JP,A)
特開2001-158835(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2