

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2020年2月6日(06.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/026657 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) F16F 1/36 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) F16F 15/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2019/025604

(22) 国際出願日 :

2019年6月27日(27.06.2019)

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(26) 国際公開の言語 :

日本語

(30) 優先権データ :

特願 2018-143729 2018年7月31日(31.07.2018) JP

(71) 出願人:住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 村 谷 圭市 (MURATANI Keiichi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 浅野 英亮(ASANO Eisuke); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 岡久 正志 (OKAHISA Masashi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人:西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コークス南森町802 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 國際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: VIBRATION-DAMPING RUBBER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND VIBRATION-DAMPING RUBBER MEMBER

(54) 発明の名称 : 防振ゴム組成物およびその製造方法、ならびに防振ゴム部材

(57) Abstract: A vibration-damping rubber composition which includes the following ingredient (A) and further contains the following ingredients (B) and (C), the rubber composition making it possible to attain all of high durability, inhibition of loss factor increase, and reduction of dynamic-to-static modulus ratio on a high level. Ingredient (A): a diene-based rubber comprising natural rubber as a main component. Ingredient (B): silica. Ingredient (C): the following (C1) and/or (C2). (C1): a compound having an NH₂ group and an SSO₃H group and having a molecular weight of 143-241. (C2): a compound having an NH₂ group and an ene structure and having a molecular weight of 228-480.

(57) 要約 : 下記の(A)成分とともに、下記の(B)成分および(C)成分を含有する防振ゴム組成物により、課題を解決する。これにより、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、高いレベルで両立することができる。(A) 天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。(B) シリカ。(C) 下記の(C1)および(C2)の少なくとも一方。(C1) NH₂基およびSSO₃H基を有し、分子量が143～241の化合物。(C2) NH₂基およびエン構造を有し、分子量が228～480である化合物。

WO 2020/026657 A1

明 細 書

発明の名称 :

防振ゴム組成物およびその製造方法、ならびに防振ゴム部材

技術分野

[0001] 本発明は、自動車、電車等の車両等における防振用途に用いられる防振ゴム組成物およびその製造方法、ならびに防振ゴム部材に関するものである。

背景技術

[0002] 防振ゴムの技術分野においては、高耐久性、損失係数 $\tan \delta$ (ロスファクター) 上昇の抑制、低動倍率化 (動倍率 [動的ばね定数 (K_d) / 静的ばね定数 (K_s)] の値を小さくすること) が要求される。これらの要求を実現する制御因子として、一般に、防振ゴム組成物中に配合されるフィラーの、含有量、粒子径、分散性、ポリマーとの相互作用等が、大きく寄与すると言われている。

上記フィラーとしては、補強材としての性能が高いことから、通常、カーボンブラックやシリカ等が用いられる (例えば、特許文献 1 ~ 3 参照)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1 : 特開 2018-95810 号公報

特許文献2 : 特開 2017-119873 号公報

特許文献3 : 特開 2016-124880 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、防振ゴムの技術分野においては、特に、上記フィラーによって防振ゴムの高耐久性と低動倍率化とを両立させることが難しいと言われており、これらの特性を高いレベルで両立させることが従来から検討されている。

[0005] 通常、防振ゴムの高耐久性を実現するためには、補強材であるフィラーと

して細かなもの、すなわち、粒子径が小さなものを用いる必要がある。

しかしながら、フィラーの粒子径が小さいと、フィラーの表面積が増えることから、フィラー同士の摩擦や、フィラーとポリマーとの間の摩擦が増え、その結果、防振ゴムの動倍率が上昇する。また、フィラーの粒子径が小さいと、フィラーの分散性が悪くなり、フィラー凝集塊が生じやすくなることから、この凝集塊がロスファクターを上昇させ、防振ゴムの動倍率の上昇につながるといった問題もある。

逆に、フィラーの粒子径が大きいと、防振ゴムにおけるロスファクター上昇の抑制や低動倍率化を図ることができるが、フィラーの粒子径が大きいとゴム破壊の起点になりやすく、その結果、防振ゴムの耐久性の悪化につながるといった問題が生じる。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、高いレベルで両立することが可能な防振ゴム組成物およびその製造方法、ならびに防振ゴム部材を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の [1] ~ [13] を、その要旨とする。

[1] 下記の (A) 成分とともに、下記の (B) 成分および (C) 成分を含有することを特徴とする防振ゴム組成物。

(A) 天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。

(B) シリカ。

(C) 下記の (C1) および (C2) の少なくとも一方。

(C1) NH₂基およびSSO₃H基を有し、分子量が143~241である化合物。

(C2) NH₂基およびエン構造を有し、分子量が228~480である化合物。

[2] 上記 (A) 成分100重量部に対する上記 (C) 成分の含有量が0.01~10重量部の範囲である、[1] に記載の防振ゴム組成物。

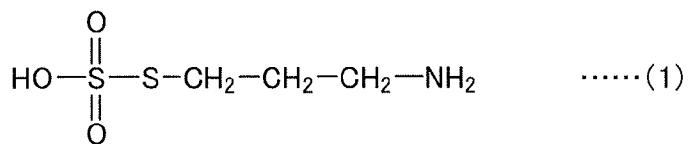
[3] 上記シリカ (B) の BET比表面積が30~320m²/gの範囲であ

る、〔1〕または〔2〕に記載の防振ゴム組成物。

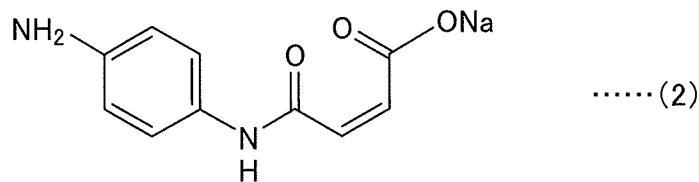
〔4〕上記（A）成分100重量部に対する上記（B）成分の含有量が5～100重量部の範囲である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

〔5〕上記（C）成分が、下記の化学式（1）で表されるチオ硫酸S-(3-アミノプロピル)および下記の化学式（2）で表される(2Z)-4-[4-アミノフェニル]アミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸ナトリウムの少なくとも一方である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

〔化1〕



〔化2〕



〔6〕更にシランカップリング剤（D）を含有する、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

〔7〕上記（D）成分が、メルカプト系シランカップリング剤およびスルフィド系シランカップリング剤の少なくとも一方である、〔6〕記載の防振ゴム組成物。

〔8〕上記（A）成分100重量部に対する上記（D）成分の含有量が0.

5～20重量部の範囲である、[6]または[7]に記載の防振ゴム組成物。

[9] 更にカーボンブラック(E)を含有する、[1]～[8]のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[10] 上記(E)成分が、BET比表面積5～200m²/gのカーボンブラックである、[9]に記載の防振ゴム組成物。

[11] 上記(A)成分100重量部に対する上記(E)成分の含有量が1～10重量部の範囲である、[9]または[10]に記載の防振ゴム組成物。

[12] 上記[6]～[11]のいずれかに記載の防振ゴム組成物の製造方法であって、上記防振ゴム組成物の材料である上記(A)～(D)成分のうち、(A)～(C)成分を予め混合した後、(D)成分を添加して混合する工程を備えていることを特徴とする防振ゴム組成物の製造方法。

[13] 上記[1]～[11]のいずれかに記載の防振ゴム組成物の加硫体からなることを特徴とする防振ゴム部材。

[0008] すなわち、本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、防振ゴム組成物のポリマーである、天然ゴムを主成分とするジエン系ゴムに対し、フィラーとしてシリカを採用し、これにより、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、高いレベルで両立させることを検討した。そして、鋭意研究を重ねた結果、更に前記(C1)や(C2)に示す化合物を防振ゴム組成物中に加えることにより、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、高いレベルで両立させることができることを突き止めた。

このような結果が得られた理由は明らかではないが、つぎのように考えられる。すなわち、前記(C1)や(C2)に示す化合物は、添加剤としては比較的分子量が大きく、さらに、そのSSO₃H基やエン構造(-C=C-)が、ジエン系ゴム(A)のエン構造部分に反応して相互作用することから、天然ゴムを主成分とするジエン系ゴムポリマーとの親和性が期待できる。ま

た、上記化合物の NH_2 基が、シリカの水酸基と相互作用して、凝集しているシリカを解す役目を果たし、シリカの分散性等が向上する。これらの作用の結果、防振ゴムの高耐久性、ロスファクター上昇の抑制を維持しつつ、低動倍率を実現することができたものと考えられる。

発明の効果

[0009] このように、本発明の防振ゴム組成物は、天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム（A）、シリカ（B）とともに、前記（C1）および（C2）の少なくとも一方（C）を含有する。そのため、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、高いレベルで両立させることができる。

発明を実施するための形態

[0010] つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。ただし、本発明は、この実施の形態に限られるものではない。

[0011] 本発明の防振ゴム組成物は、先に述べたように、下記の（A）成分とともに、下記の（B）成分および（C）成分を含有する。

（A）天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。

（B）シリカ。

（C）下記の（C1）および（C2）の少なくとも一方。

（C1） NH_2 基および SSO_3H 基を有し、分子量が 143～241 である化合物。

（C2） NH_2 基およびエン構造を有し、分子量が 228～480 である化合物。

[0012] 以下、本発明の防振ゴム組成物の構成材料について詳しく説明する。

[0013] [ジエン系ゴム（A）]

上記のように、ジエン系ゴム（A）としては、天然ゴムを主成分とするジエン系ゴムが用いられる。ここで、「主成分」とは、ジエン系ゴム（A）の 50 重量%以上が天然ゴムであるものを示し、ジエン系ゴム（A）が天然ゴムのみからなるものも含める趣旨である。このように、天然ゴムを主成分とすることにより、強度や低動倍率化の点で優れるようになる。

なお、必要に応じ上記天然ゴムと併用して用いられるジエン系ゴムとしては、例えば、ブタジエンゴム（B R）、スチレンーブタジエンゴム（S B R）、クロロプレンゴム（C R）、イソプレンゴム（I R）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（N B R）、エチレンープロピレンージエンゴム（E P D M）、ブチルゴム（I I R）、クロロプレンゴム（C R）等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0014] [シリカ（B）]

つぎに、上記シリカ（B）としては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ等が用いられる。そして、これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0015] そして、より一層、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を両立させる観点から、上記シリカ（B）のB E T比表面積は、30～320 m²/gであることが好ましく、より好ましくは50～230 m²/gである。

なお、上記シリカ（B）のB E T比表面積は、例えば、試料を200°Cで15分間脱気した後、吸着気体として混合ガス（N₂：70%、He：30%）を用いて、B E T比表面積測定装置（マイクロデータ社製、4232-II）により測定することができる。

[0016] また、より一層、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を両立させる観点から、上記シリカ（B）の含有量は、ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、5～100重量部であることが好ましく、より好ましくは20～60重量部である。

[0017] [特定の化合物（C）]

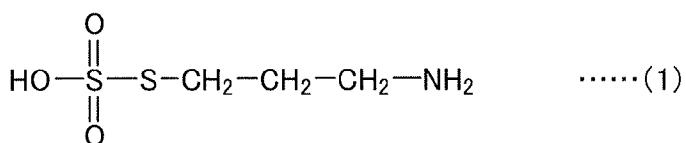
先に述べたように、上記特定の化合物（C）としては、下記の（C 1）および（C 2）の少なくとも一方が用いられる。すなわち、（C 1）および（C 2）に属する化合物は、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

（C 1）NH₂基およびSSO₃H基を有し、分子量が143～241である化合物。

（C 2）NH₂基およびエン構造を有し、分子量が228～480である化合

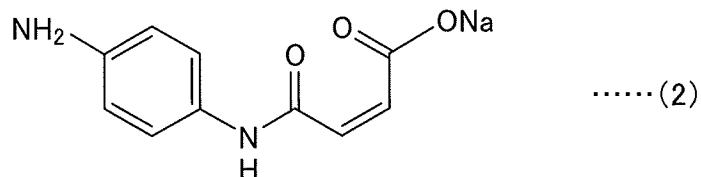
物。

- [0018] 上記（C 2）における「エン構造」とは、炭素－炭素二重結合部位（－C=C－）のことであり、この炭素－炭素二重結合部位は、（C 2）に示す化合物の分子鎖末端にあっても分子鎖内部にあってもよい。
- [0019] また、上記のように、（C 1）に示す化合物の分子量は143～241の範囲であり、好ましくは157～185の範囲である。また、上記のように、（C 2）に示す化合物の分子量は228～480の範囲であり、好ましくは228～312の範囲である。すなわち、このような範囲であると、ジエン系ゴム（A）との親和性等により優れるようになるからである。なお、上記分子量は、上記化合物の分子構造から算出した計算値ないしカタログ値である。
- [0020] そして、上記に示すような、本発明で使用される特定の化合物（C）のなかでも、特に、下記の化学式（1）で表されるチオ硫酸S－（3－アミノプロピル）や、下記の化学式（2）で表される（2Z）－4－[（4－アミノフェニル）アミノ]－4－オキソ－2－ブテン酸ナトリウムが、より一層、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を両立させる観点から好ましい。
- [0021] [化3]



[0022]

[化4]



[0023] これら特定の化合物（C）の含有量は、より一層、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を両立させる観点から、ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.01～10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～5重量部である。

[0024] ここで、本発明の防振ゴム組成物は、前記（A）～（C）成分を必須成分とするものであるが、必要に応じ、以下に示す各成分も含有される。

[0025] [シランカップリング剤（D）]

前記（A）～（C）成分に加え、シランカップリング剤（D）を含有すると、シリカ（B）とジエン系ゴム（A）がシランカップリング剤（D）を介して結合し、より防振ゴムの耐久性を向上させることができるようになるため、好ましい。

上記シランカップリング剤（D）としては、例えば、メルカプト系シランカップリング剤、スルフィド系シランカップリング剤、アミン系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤等が、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、上記シランカップリング剤（D）が、メルカプト系シランカップリング剤やスルフィド系シランカップリング剤であると、架橋密度が上がり、低動倍率、耐久性に特に効果があるため、好ましい。

[0026] 上記メルカプト系シランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

- [0027] 上記スルフィド系シランカップリング剤としては、例えば、ビスー（3-（トリエトキシシリル）-プロピル）-ジスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビスー（3-（トリエトキシシリル）-プロピル）-テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0028] 上記アミン系シランカップリング剤としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-（N-フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0029] 上記エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、2-（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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0030] 上記ビニル系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、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニル・トリス（2-メトキシエトキシ）シラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0031] これらのシランカップリング剤（D）の含有量は、低動倍率、耐久性等に優れることから、前記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.5～20重量部であることが好ましく、より好ましくは1～10重量部である。

[0032] [カーボンブラック（E）]

前記（A）～（C）成分に加え、カーボンブラック（E）を含有すると、紫外線劣化を防止することができるようになるため、好ましい。

上記カーボンブラック（E）としては、例えば、S A F 級、I S A F 級、H A F 級、M A F 級、F E F 級、G P F 級、S R F 級、F T 級、M T 級等の種々のグレードのカーボンブラックが用いられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0033] そして、耐久性と低動倍率化の観点から、上記カーボンブラック（E）は、B E T 比表面積5～200m²/gのカーボンブラックであることが好ましい。より好ましくはB E T 比表面積20～110m²/gのカーボンブラックである。

なお、上記カーボンブラック（E）のB E T 比表面積は、例えば、試料を200°Cで15分間脱気した後、吸着気体として混合ガス（N₂：70%、H₂：30%）を用いて、B E T 比表面積測定装置（マイクロデータ社製、4232-II）により測定することができる。

[0034] これらのカーボンブラック（E）の含有量は、より一層、耐久性と低動倍率を両立させる観点から、前記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、1～10重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは2～5重量部である。

- [0035] なお、本発明の防振ゴム組成物においては、必須成分である前記（A）～（C）成分とともに、任意成分である上記（D）および（E）成分、さらには、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、プロセスオイル等を、必要に応じて適宜に含有させることも可能である。
- [0036] 上記加硫剤としては、例えば、硫黄（粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄）、アルキルフェノールジスルフィド等の硫黄含有化合物等があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。
- [0037] 上記加硫剤の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.3～5重量部の範囲である。すなわち、上記加硫剤の含有量が少なすぎると、架橋反応性が悪くなる傾向がみられ、逆に上記加硫剤の含有量が多すぎると、ゴム物性（破断強度、破断伸び）が低下する傾向がみられるからである。
- [0038] 上記加硫促進剤としては、例えば、チウラム系、スルフェンアミド系、グアニジン系、チアゾール系、アルデヒドアンモニア系、アルデヒドアミン系、チオウレア系等の加硫促進剤があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、圧縮永久歪みに優れるようになることから、チウラム系加硫促進剤と、スルフェンアミド系、グアニジン系、チアゾール系から選択される少なくとも一つの加硫促進剤とを組み合わせたものが好ましい。
- [0039] また、上記加硫促進剤の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.3～5重量部の範囲である。
- [0040] 上記チウラム系加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TED）、テトラブチルチウラムジスルフィド（TBT）、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（TOT）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（TBD）等があげられる。
- [0041] 上記スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N-オキシジエチ

レン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（N O B S）、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（C B S）、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（B B S）、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等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

- [0042] 上記グアニジン系加硫促進剤としては、例えば、N, N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジブチルチオ尿素等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0043] 上記チアゾール系加硫促進剤としては、例えば、ジベンゾチアジルジスルフィド（M B T S）、2-メルカプトベンゾチアゾール（M B T）、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩（N a M B T）、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩（Z n M B T）等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、特に架橋反応性に優れる点で、ジベンゾチアジルジスルフィド（M B T S）、2-メルカプトベンゾチアゾール（M B T）が好適に用いられる。
- [0044] 上記加硫助剤としては、例えば、酸化亜鉛（Z n O）、ステアリン酸、酸化マグネシウム等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。
- [0045] また、上記加硫助剤の含有量は、上記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.3～7重量部の範囲である。
- [0046] 上記老化防止剤としては、例えば、カルバメート系老化防止剤、フェニレンジアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、ワックス類等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。
- [0047] また、上記老化防止剤の含有量は、上記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、0.5～15重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは1～10重

量部の範囲である。

[0048] 上記プロセスオイルとしては、例えば、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、アロマ系オイル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0049] また、上記プロセスオイルの含有量は、上記ジエン系ゴム（A）100重量部に対し、1～35重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは3～30重量部の範囲である。

[0050] [防振ゴム組成物の調製方法]

ここで、本発明の防振ゴム組成物は、その必須成分である（A）～（C）成分、および必要に応じて上記列記したその他の材料を用いて、これらをニーダー、バンバリー・ミキサー、オープンロール、二軸スクリュー式攪拌機等の混練機を用いて混練することにより、調製することができる。

なお、前記特定の化合物（C）よりもシランカップリング剤（D）のほうがシリカ（B）と相互作用しやすい性質があるため、防振ゴム組成物の材料にシランカップリング剤（D）を用いる場合、先に、ジエン系ゴム（A）、シリカ（B）、前記特定の化合物（C）を予め混合した後、シランカップリング剤（D）を添加して混合したほうが、シリカ（B）の分散等がより良好になされ、高耐久性、ロスファクター上昇の抑制、低動倍率化を、より高いレベルで両立させることができる。

[0051] このようにして得られた本発明の防振ゴム組成物は、高温（150～170°C）で5～30分間、加硫することにより防振ゴム部材（加硫体）となる。そして、本発明の防振ゴム組成物の加硫体からなる防振ゴム部材は、ガソリン自動車の車両等に用いられるエンジンマウント、スタビライザブッシュ、サスペンションブッシュ等の防振材料として好ましく用いられるが、それ以外にも、コンピューターのハードディスクの制振ダンパー、洗濯機等の一般家電製品の制振ダンパー、建築・住宅分野における建築用制震壁、制震（制振）ダンパー等の制震（制振）装置および免震装置の用途にも用いることができる。

実施例

- [0052] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。
- [0053] まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。なお、カーボンブラックおよびシリカのBET比表面積は、前記手法によりBET比表面積測定装置（マイクロデータ社製、4232-II）により測定されたものである。
- [0054] [天然ゴム (NR)]
RSS #3
- [0055] [酸化亜鉛]
堺化学工業社製、酸化亜鉛二種
- [0056] [ステアリン酸]
花王社製、ルーナックS30
- [0057] [老化防止剤]
精工化学社製、オゾノン6C
- [0058] [シリカ(i)]
東ソーシリカ社製、ニップシールVN3 (BET比表面積180～230m²/g)
- [0059] [シリカ(ii)]
東ソーシリカ社製、ニップシールER (BET比表面積70～120m²/g)
- [0060] [シリカ(iii)]
東ソーシリカ社製、ニップシールEL (BET比表面積50m²/g)
- [0061] [カーボンブラック]
キャボット社製、ショウブラックN330 (BET比表面積75m²/g、)
- [0062] [シランカップリング剤]
スルフィド系シランカップリング剤 (EVONIK社製、Si-69)

[0063] [化合物(i)]

前記化学式(1)に示す化合物(住友化学社製、SUMILINK100)

[0064] [化合物(ii)]

前記化学式(2)に示す化合物(住友化学社製、SUMILINK200)

[0065] [加硫促進剤]

スルフェンアミド系加硫促進剤(三新化学社製、サンセラーザ)

[0066] [硫黄(加硫剤)]

軽井沢製錬所社製

[0067] [実施例1～10、比較例1]

上記各材料を、後記の表1に示す割合で配合して混練することにより、防振ゴム組成物を調製した。なお、上記混練は、まず、加硫剤と加硫促進剤以外の材料(シランカップリング剤を除く)を、バンバリーミキサーを用いて140°Cで5分間混練し、ついで、加硫剤と加硫促進剤を配合(シランカップリング剤を使用するものは、シランカップリング剤も配合)し、オープンロールを用いて60°Cで5分間混練することにより行った。

[0068] このようにして得られた実施例および比較例の防振ゴム組成物を用い、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。その結果を、後記の表1に併せて示した。

[0069] <減衰性>

各防振ゴム組成物を、160°C×30分の条件でプレス成形(加硫)し、テストピースを作製した。つぎに、JIS K 6385に準じて、周波数15Hzでの損失係数(tan δ)を求めた。

後記の表1には、比較例1におけるtan δの測定値を100としたときの、各実施例におけるtan δの測定値を指数換算したものを表記した。

そして、そのtan δの値が、比較例1のtan δの値を下回るものを「○」と評価し、比較例1のtan δの値を上回るものを「×」と評価した。

[0070] <動倍率>

各防振ゴム組成物を、160°C×30分の条件でプレス成形（加硫）し、テストピースを作製した。このテストピースの動ばね定数（Kd100）および静ばね定数（Ks）を、それぞれJIS K 6394に準じて測定した。その値をもとに、動倍率（Kd100/Ks）を算出した。

後記の表1には、比較例1における動倍率（Kd100/Ks）の測定値を100としたときの、各実施例における動倍率の測定値を指数換算したものと表記した。

そして、その動倍率の値が、比較例1の動倍率の値を下回るものを「○」と評価し、比較例1の動倍率の値を上回るものを「×」と評価した。

[0071] <耐久性>

各防振ゴム組成物を、160°C×30分の条件でプレス成形（加硫）し、厚み2mmのゴムシートを作製した。そして、このゴムシートから、JIS 3号ダンベルを打ち抜き、このダンベルを用い、JIS K 6260に準じてダンベル疲労試験（伸張試験）を行った。そして、その破断時の伸張回数（破断時回数）を測定した。

後記の表1には、比較例1における破断時回数の測定値を100としたときの、各実施例における破断時回数の測定値を指数換算したものと表記した。

そして、その破断時回数の値が、比較例1の破断時回数の値を上回るものを「○」と評価し、比較例1の破断時回数の値を下回るものを「×」と評価した。

[0072]

[表1]

	(重量部)										
	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	実施例9	実施例10	比較例1
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シリカ(i)	40	40	40	—	—	40	20	60	40	40	40
シリカ(ii)	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—
シリカ(iii)	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック	5	5	5	5	5	—	5	5	5	5	5
シランカップリング剤	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
化合物(i)	2	2	—	2	2	2	2	2	0.1	5	—
化合物(ii)	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\tan \delta$ (指数)	64	50	50	35	26	62	30	74	55	80	100
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
Kd100/Ks (指数)	70	65	67	57	52	69	47	89	70	80	100
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
破断時回数(指数)	250	710	680	290	150	260	750	260	400	300	100
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—

[0073] 上記表1の結果から、実施例の防振ゴム組成物の加硫体は、比較例1の防振ゴム組成物の加硫体に比べ、 $\tan \delta$ の値が小さく、動倍率 (Kd100 / Ks) が低く、しかも、破断時回数が多く高耐久性を示していることがわかる。

[0074] なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は单なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

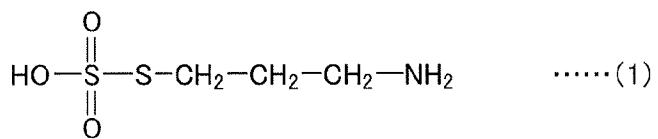
産業上の利用可能性

[0075] 本発明の防振ゴム組成物は、ガソリン自動車の車両等に用いられるエンジ

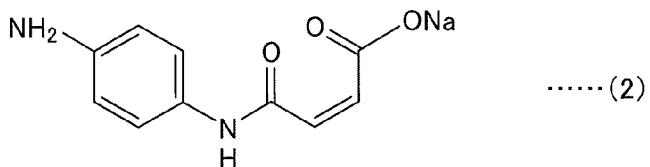
ンマウント、スタビライザブッシュ、サスペンションブッシュ等の防振材料として好ましく用いられるが、それ以外にも、コンピューターのハードディスクの制振ダンパー、洗濯機等の一般家電製品の制振ダンパー、建築・住宅分野における建築用制震壁、制震（制振）ダンパー等の制震（制振）装置および免震装置の用途にも用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（A）成分とともに、下記の（B）成分および（C）成分を含有することを特徴とする防振ゴム組成物。
- (A) 天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。
 - (B) シリカ。
 - (C) 下記の（C1）および（C2）の少なくとも一方。
 - (C1) NH₂基およびSSO₃H基を有し、分子量が143～241である化合物。
 - (C2) NH₂基およびエン構造を有し、分子量が228～480である化合物。
- [請求項2] 上記（A）成分100重量部に対する上記（C）成分の含有量が0.01～10重量部の範囲である、請求項1記載の防振ゴム組成物。
- [請求項3] 上記シリカ（B）の BET比表面積が30～320m²/gの範囲である、請求項1または2記載の防振ゴム組成物。
- [請求項4] 上記（A）成分100重量部に対する上記（B）成分の含有量が5～100重量部の範囲である、請求項1～3のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。
- [請求項5] 上記（C）成分が、下記の化学式（1）で表されるチオ硫酸S-(3-アミノプロピル)および下記の化学式（2）で表される(2Z)-4-[(4-アミノフェニル)アミノ]-4-オキソ-2-ブテン酸ナトリウムの少なくとも一方である、請求項1～4のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。
- [化1]



[化2]



- [請求項6] 更にシランカップリング剤（D）を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。
- [請求項7] 上記（D）成分が、メルカプト系シランカップリング剤およびスルフィド系シランカップリング剤の少なくとも一方である、請求項6記載の防振ゴム組成物。
- [請求項8] 上記（A）成分100重量部に対する上記（D）成分の含有量が0.5～20重量部の範囲である、請求項6または7記載の防振ゴム組成物。
- [請求項9] 更にカーボンブラック（E）を含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。
- [請求項10] 上記（E）成分が、BET比表面積5～200m²/gのカーボンブラックである、請求項9記載の防振ゴム組成物。
- [請求項11] 上記（A）成分100重量部に対する上記（E）成分の含有量が1～10重量部の範囲である、請求項9または10記載の防振ゴム組成物。
- [請求項12] 請求項6～11のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物の製造方法であって、上記防振ゴム組成物の材料である上記（A）～（D）成分のうち、（A）～（C）成分を予め混合した後、（D）成分を添加して混合する工程を備えていることを特徴とする防振ゴム組成物の製造方法。
- [請求項13] 請求項1～11のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物の加硫体からなることを特徴とする防振ゴム部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, F16F1/36(2006.01)i, F16F15/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L9/00, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/20, C08K5/42, C08K5/548, F16F1/36, F16F15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922–1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971–2019
Registered utility model specifications of Japan	1996–2019
Published registered utility model applications of Japan	1994–2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-84312 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 May 2014, claims 1, 2, paragraphs [0042]–[0046], [0109], examples 60, 86, 96–100, 111–116 (Family: none)	1-13
X	JP 2013-209605 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 10 October 2013, claims 1, 5, 7–9, paragraphs [0051]–[0053], [0083], examples 2–4, 89, 90 & US 9068055 B2, claims 1, 5, 7–9, examples & WO 2012/147984 A1 & EP 2703444 A1 & CN 103492476 A & KR 10-2014-0019391 A	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26.08.2019

Date of mailing of the international search report
03.09.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025604

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-159678 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 August 2013, claims 1, 2, paragraphs [0020]–[0022], [0054], reference examples 10, 11 & WO 2013/115403 A1	1-13
A	JP 2017-8182 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 12 January 2017, claims 1, 3, paragraphs [0015], [0025] (Family: none)	1-13
A	JP 2013-159628 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 19 August 2013, claims 1, 3, 5, paragraphs [0024], [0043], examples 1-9 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, F16F1/36(2006.01)i, F16F15/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/20, C08K5/42, C08K5/548, F16F1/36, F16F15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-84312 A (住友化学株式会社) 2014.05.12, 請求項1, 2、段落[0042]～[0046]、[0109]、実施例60, 86, 96～100, 111～116 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 2013-209605 A (住友化学株式会社) 2013.10.10, 請求項1, 5, 7～9、段落[0051]～[0053]、[0083]、実施例2～4、実施例89, 90 & US 9068055 B2 Claims1, 5, 7-9 Examples & WO 2012/147984 A1 & EP 2703444 A1 & CN 103492476 A & KR 10-2014-0019391 A	1-13

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 2 6 . 0 8 . 2 0 1 9	国際調査報告の発送日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 9
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 阪▲崎▼ 裕美 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7 4 J 3 2 3 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-159678 A (住友化学株式会社) 2013.08.19, 請求項1, 2、段落[0020]～[0022]、[0054]、参考例10, 11 & WO 2013/115403 A1	1-13
A	JP 2017-8182 A (東洋ゴム工業株式会社) 2017.01.12, 請求項1, 3、段落[0015]、[0025] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-159628 A (住友ゴム工業株式会社) 2013.08.19, 請求項1, 3, 5、段落[0024]、[0043]、実施例1～9 (ファミリーなし)	1-13