

(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1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004242 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024630
- (22) 国際出願日: 2019年6月21日(21.06.2019)
- (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 2018-124663 2018年6月29日(29.06.2018) JP
特願 2019-070481 2019年4月2日(02.04.2019) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 元田 哲史 (**MOTODA Satoshi**);
〒1008115 東京都千代田区大手町一丁目 1 番
3 号 株式会社クラレ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(**SSINPAT PATENT FIRM**); 〒1410031 東京都
品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反
田山崎ビル 6 階 Tokyo (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), ユーラシア (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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) **Abstract:** Provided are: a rubber composition whereby a cured product having excellent durability and vibration resistance can be obtained; said cured product; and a vibration-resistant rubber using said cured product. The rubber composition includes: a solid rubber (A); a liquid diene rubber (B); a silane coupling agent (C); and a silica (D) having a BET specific surface area of 15–250 m²/g.

(57) 要約: 耐久性および防振性に優れる硬化物が得られるゴム組成物および該硬化物、ならびに該硬化物を用いた防振ゴムを提供する。固形ゴム (A)、液状ジエン系ゴム (B)、シランカップリング剤 (C)、及び BET 比表面積 15~250 m²/g のシリカ (D) を含むゴム組成物。



WO 2020/004242 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明はゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム等のゴム成分に対してシリカやカーボンブラック等のフィラーを配合することにより機械強度などの特性を向上させたゴム組成物ならびにその組成物を架橋した硬化物が種々の用途で検討されている。例えば、フィラーを補強材として用いた防振ゴムが検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、ジエン系ゴム、シリカ、およびシランカップリング剤を含むゴム組成物が検討をされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-239885号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来のゴム組成物の場合、得られる硬化物の耐久性を向上させる処方とした場合、防振性が犠牲となる側面があり、一方、得られる硬化物の防振性を向上させる処方とした場合、耐久性が犠牲となる側面があり、耐久性の向上と防振性の向上の両立を果たすことは困難であった。

[0006] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、耐久性および防振性に優れる硬化物が得られるゴム組成物および該硬化物、ならびに該硬化物を用いた防振ゴムを提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、固形ゴム、液状ジエン系ゴム、シランカップリング剤、及び特定の性状のシリカ等をゴム組成物に含有させる

ことにより、そのゴム組成物を架橋して得られた硬化物では耐久性および防振性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕 固形ゴム（A）、液状ジエン系ゴム（B）、シランカップリング剤（C）、及びBET比表面積 $15\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ（D）を含むゴム組成物。

〔2〕 液状ジエン系ゴム（B）と少なくとも一部のシランカップリング剤（C）とが共有結合した物を含む〔1〕に記載のゴム組成物。

〔3〕 〔1〕又は〔2〕に記載のゴム組成物を架橋してなる硬化物。

〔4〕 〔3〕に記載の硬化物を用いた防振ゴム。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、そのゴム組成物を架橋して得られる硬化物では、耐久性および防振性に優れ、該硬化物は、例えば、防振ゴムに有用である。

発明を実施するための形態

[0010] 〔固形ゴム（A）〕

本発明のゴム組成物には固形ゴム（A）が含まれる。本発明のゴム組成物で用いる固形ゴム（A）とは、 20°C において固形状で取り扱うことができるゴムをいい、固形ゴム（A）の 100°C におけるムーニー粘度 ML_{1+4} は通常 $20\sim 200$ の範囲にある。本発明のムーニー粘度 ML_{1+4} は、ムーニー粘度計を用いて測定試料を 100°C に加熱し、ローターの一定回転速度のもとでトルクを測定し、予備加熱1分、回転開始4分経過後に測定された数値である。上記固形ゴム（A）としては、例えば、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（以下、「SBR」ともいう。）、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）などのエチレン- α -オレフィンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、水素添加ニトリルゴム及びウレタンゴム等が挙げられる。これら固形ゴム（A）の中でも、天然ゴム、SBR、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、

及びエチレンプロピレンジエンゴムが好ましく、天然ゴム及びエチレンプロピレンジエンゴムがさらに好ましい。これら固形ゴム（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0011] 上記固形ゴム（A）の数平均分子量（ M_n ）は、得られるゴム組成物及び硬化物における特性を十分に発揮させる観点から、80,000以上であることが好ましく、100,000～3,000,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書における数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0012] 上記天然ゴムとしては、例えば、SMR（Standard Malaysia Rubber, マレーシア産TSR）、SIR（Standard Indonesia Rubber, インドネシア産TSR）、STR（Standard Thai Rubber, タイ産TSR）等のTSR（Technically Specified Rubber）やRSS（Ribbed Smoked Sheet）等の天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、SMR20（マレーシア産天然ゴム）、STR20（タイ産天然ゴム）やRSS#3（タイ産天然ゴム）が好ましい。これら天然ゴムは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] 上記EPDMとしては特に制限されないが、そのエチレン含量は50～70質量%及びジエン含量は3～10質量%であることが好ましく、ジエン成分はエチリデンノルボルネン（ENB）であることが好ましい。上記EPDMが前記範囲の構造を有すると、硬化物の耐熱性、防振性、および耐久性のバランスに優れる。上記EPDMのムーニー粘度 ML_{1+4} （125℃）は、加工性等の観点から50～80であることが好ましい。上記EPDMは油展されていてもよい。EPDMなどのエチレン- α -オレフィンエラストマーは、単一種で構成されていてもよく、また、複数種で構成されていてもよい。

[0014] [液状ジエン系ゴム (B)]

本発明のゴム組成物には液状ジエン系ゴム (B) が含まれる。本発明で用いる液状ジエン系ゴム (B) とは、液状の重合体でありその重合体を構成する単量体単位として共役ジエン単位を含む。共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン；2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、ミルセン、クロロプレン、及びファルネセン等のブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエン (b1) が挙げられる。液状ジエン系ゴム (B) に含まれる共役ジエン単位としては、イソプレン及び/又はブタジエンの単量体単位が含まれていることが好ましい。

[0015] 液状ジエン系ゴム (B) は、その重合体を構成する全単量体単位のうち、50質量%以上がイソプレン及び/又はブタジエンの単量体単位であることが好ましい一態様である。イソプレン単位及びブタジエン単位の合計含有量は、液状ジエン系ゴム (B) の全単量体単位に対して60~100質量%が好ましく、70~100質量%がより好ましく、80~100質量%がさらに好ましく、90~100質量%が特に好ましく、実質的に100質量%が最も好ましい。イソプレン単位及びブタジエン単位の合計含有量が上記範囲であると、液状ジエン系ゴム (B) の粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。

[0016] 上記液状ジエン系ゴム (B) に含まれ得るイソプレン単位及びブタジエン単位以外の他の単量体単位としては、前述したブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエン (b1) 単位、芳香族ビニル化合物 (b2) 単位などが挙げられる。

[0017] 芳香族ビニル化合物 (b2) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチ

レン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中では、スチレン、 α -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましい。

[0018] 上記液状ジエン系ゴム(B)における、ブタジエン単位及びイソプレン単位以外の他の単量体単位の含有量は、50質量%以下が好ましく、45質量%以下より好ましく、40質量%以下がさらに好ましく、35質量%が特に好ましく、30質量%が最も好ましい。例えば、芳香族ビニル化合物(b2)単位が上記範囲以下であると、ゴム組成物の加工性が向上する傾向にある。

[0019] 液状ジエン系ゴム(B)としては、共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体を、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により重合して得られる重合体が好ましい。

[0020] 上記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

[0021] 乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩などが挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。

[0022] 分散媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を含んでもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

- [0023] 得られる液状ジエン系ゴム（B）の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。
- [0024] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類などにより適宜設定できるが、通常0～100℃の範囲、好ましくは0～60℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。
- [0025] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0026] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、上記液状ジエン系ゴム（B）を凝固させた後、分散媒を分離することによって重合体を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、上記液状ジエン系ゴム（B）が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した液状ジエン系ゴム（B）として回収してもよい。
- [0027] 上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラール系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。
- [0028] 溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン

、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0029] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。アニオン重合可能な活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

[0030] アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、有機リチウム化合物や有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物が挙げられる。有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。また、有機ナトリウム化合物としては、ナトリウムナフタレン、有機カリウム化合物としては、カリウムナフタレン等が挙げられる。これらの中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

[0031] 有機アルカリ金属化合物の使用量は、液状ジエン系ゴム（B）の熔融粘度、分子量などに応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、好ましくは0.01～50質量部、より好ましくは0.1～25質量部、さらに好ましくは0.1～10質量部、よりさらに好ましくは0.01～3質量部、特に好ましくは0.03～3質量部である。

[0032] 上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0033] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジ

エン部位のミクロ構造（例えば、ビニル含量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

[0034] 溶液重合の温度は、通常-80～150℃の範囲、好ましくは0～100℃の範囲、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

[0035] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、液状ジエン系ゴム（B）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより上記液状ジエン系ゴム（B）を単離できる。

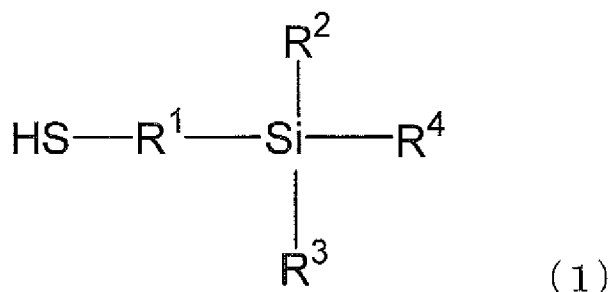
[0036] 上記液状ジエン系ゴム（B）の製造方法としては、上記方法の中でも、溶液重合法が好ましい。このようにして得られた液状ジエン系ゴム（B）は、そのまま未変性の状態で使用されてもよいが、その液状ジエン系ゴム中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の少なくとも一部を水素添加された物を使用してもよい。また、液状ジエン系ゴム（B）として、変性化合物等を付加などした変性液状ジエン系ゴム（B1）を用いてもよい。

[0037] 液状ジエン系ゴム（B）としては、後述するシランカップリング剤（C）の少なくとも一部と共有結合した物、すなわち、未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴムとシランカップリング剤（C）の少なくとも一部が反応をし、上記液状ジエン系ゴムとシランカップリング剤に由来する基とが共有結合した物、を含むことが好ましい一態様である。本発明のゴム組成物において、未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴムとシランカップリング剤（C）の少なくとも一部とが共有結合した物を変性液状ジエン系ゴム（B1）として用いた場合、後述するシリカ（D

）との親和性が高く、シリカ（D）近傍に集中し、シリカ（D）の補強性に優れ、またシリカ（D）と固形ゴム（A）との相溶性向上にも寄与すると推定される。そのため、ゴム組成物中のシリカ（D）の分散状態が、ゴム組成物を架橋して得られる硬化物の物性発現のために理想的であり、例えば、ゴム組成物中のシリカ（D）の分散性に優れ、そのゴム組成物から得られる硬化物の耐久性、防振性などがより優れる傾向にある。

[0038] 液状ジエン系ゴム（B）としては、固形ゴム（A）及びシランカップリング剤（C）との共有結合をより容易にする点からは、共役ジエン単位に含まれる炭素-炭素不飽和結合が残存していることが望ましい。また、液状ジエン系ゴム（B）と共有結合をより容易にする点からは、シランカップリング剤（C）に、共役ジエン単位に由来する炭素-炭素不飽和結合と反応する基が含まれていることが好ましい一態様である。共役ジエン単位に含まれる炭素-炭素不飽和結合と反応する基としては、例えば、チオール基、ジスルフィド基、トリスルフィド基、テトラスルフィド基、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基などが挙げられる。これら基の中でも、反応性等の点から、チオール基が好ましい。かかるシランカップリング剤（C）としては、下記式（1）で表されるシラン化合物（以下、シラン化合物（1）とも称する。）が好ましい一態様である。

[0039] [化1]



[0040] 上記式（1）中、R¹は炭素数1～6の二価のアルキレン基である。二価の炭素数1～6のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が挙げられる。R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチ

ル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。

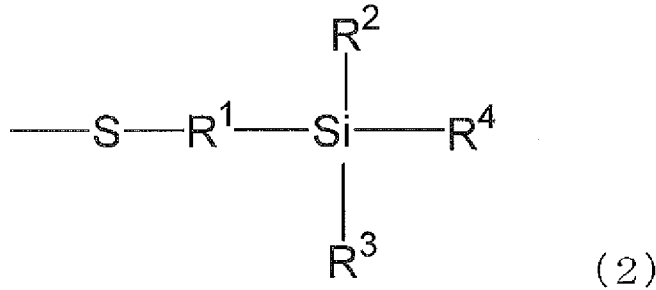
[0041] 上記シラン化合物(1)としては、例えば、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレントリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2-メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] シランカップリング剤(C)として用い得るその他のシラン化合物としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、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(3-トリメトキシシリルプロピル)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、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ー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、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(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが挙げられる。

[0043] シラン化合物(1)のメルカプト基(-SH)が、液状ジエン系ゴム(B

) に、好ましくは含まれている、共役ジエン単位中の炭素-炭素不飽和結合にラジカル付加反応することにより、シラン化合物(1)に由来する官能基、具体的には下記式(2)で示される部分構造を官能基として有する変性液状ジエン系ゴム(B1A)が得られる。

[0044] [化2]



上記式(2)中のR¹、R²、R³及びR⁴の定義及び具体例等は、式(1)中のR¹、R²、R³及びR⁴の定義及び具体例等と同一である。

[0045] シラン化合物(1)に由来する官能基の変性液状ジエン系ゴム(B1A)一分子当たりの平均官能基数は1~30個であり、1~25個が好ましく、1~20個がより好ましく、1~15個がさらに好ましく、1~10個がよりさらに好ましく、1~9個が特に好ましい。平均官能基数が1未満である場合には、後述するシリカ(D)との親和性が低く、そのゴム組成物を架橋して得られる硬化物では、所望の物性向上がない場合がある。一方平均官能基数が30を超える場合には、そのゴム組成物から得られる硬化物でも所望の物性向上がなく悪化する傾向にある。その詳細なメカニズムは不明であるが、変性液状ジエン系ゴム(B1A)に適切な量の官能基が導入されていることにより、変性液状ジエン系ゴム(B1A)がシリカ(D)近傍に集中しやすくなり、得られる硬化物の物性向上につながると推定される。また、変性液状ジエン系ゴム(B1A)を介することで、固形ゴム(A)とシリカ(D)との親和性が向上し、ゴム組成物中のシリカ(D)の分散状態が得られる硬化物の物性発現のためには理想的になる、例えば、分散性が改善されると推定される。一方、変性液状ジエン系ゴムとしてその官能基数が大きくなり過ぎると、シリカ(D)に吸着した変性液状ジエン系ゴム同士の相互作用

により、ゴム組成物中のシリカ（D）の分散状態が得られる硬化物の物性発現のためには理想的な状態とならず、例えばシリカ（D）を凝集させてしまう場合があり、変性液状ジエン系ゴムが、固形ゴム（A）とシリカ（D）との親和性向上に寄与しないものと推定される。耐久性、防振性が向上した硬化物が得られる点からは、シラン化合物（1）に由来する官能基の変性液状ジエン系ゴム（B1A）一分子当たりの平均官能基数は1～9個が好ましい。

[0046] 変性液状ジエン系ゴム（B1A）一分子当たりの平均官能基数は、変性液状ジエン系ゴム（B1A）の官能基の当量（ g/eq ）とスチレン換算の数平均分子量 M_n より求めることができる。

（一分子当たりの平均官能基数）＝[（数平均分子量 M_n ）／（スチレン単位の分子量）×（共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量）]／（官能基の当量）

なお、変性液状ジエン系ゴム（B1A）の官能基の当量は、官能基1個当たりに結合している共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、 ^1H-NMR 又は $^{13}C-NMR$ を用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、アルコキシ基由来のピークを指す。

[0047] 変性液状ジエン系ゴム（B1A）におけるシラン化合物（1）の付加量は、未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴム100質量部に対し1～60質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましく、1～40質量部がさらに好ましく、1～30質量部が特に好ましい。付加された変性化合物量が60質量部より多い場合には、シリカ（D）の分散性効果に乏しく、得られる硬化物の所望の物性向上がない傾向にある。1質量部より低い場合には、シリカ（D）の分散性効果に乏しく、シリカ（D）の分散状態が得られる硬化物の物性発現のためには理想的にならない傾向にある。なお、変性液状ジエン系ゴム（B1A）中に付加されたシラン化合物（1）の

付加量は、例えば、核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることができる。

[0048] 液状ジエン系ゴム（B）として、シラン化合物（1）などのシランカップリング剤（C）等を積極的に未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴムに反応させた物である変性液状ジエン系ゴム（B1）を用いる場合、シランカップリング剤（C）等を付加させる方法は特に限定されず、例えば、液状ジエン系ゴム中にシラン化合物（1）などのシランカップリング剤（C）等、さらに必要に応じてラジカル触媒を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。

[0049] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタン、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル及びその置換体、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタトルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチル-2-エチル

ヘキサノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシオクタノエート、t-ブチルパーオキシ3,3,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。

[0050] 上記アゾ系化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオンニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

[0051] 上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0052] さらに、上記方法により変性化合物を付加する反応を行う時には、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t

ーブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)(AO-40)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(AO-80)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1520L)、2, 4-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1726)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート(Sumilizer GS)、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(Sumilizer GM)、6-t-ブチル-4-[3-(2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イルオキシ)プロピル]-2-メチルフェノール(Sumilizer GP)、亜りん酸トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)(Irgafos 168)、ジオクタデシル3, 3'-ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、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(ノクラック6C)、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(LA-77Y)、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン(Irgastab FS042)、ビス(4-t-オクチルフェニル)アミン(Irganox 5057)などが挙げられる。上記老化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0053] 老化防止剤の添加量は、未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴム100質量部に対して10質量部以下が好ましく、0.1~7質量部がより好ましく、0.5~5質量部がさらに好ましい老化防止剤の含有量が上記範囲内であると、ゴム組成物の架橋時における加硫阻害を低減することができ、得られる硬化物(ゴム架橋体)におけるブルームの発生を低減することができる。

この変性液状ジエン系ゴム（B1）において、官能基が導入される位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよいが、複数の官能基を容易に導入できるという観点で、重合鎖の側鎖であることが好ましい。また上記官能基は1種単独で含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。したがって、変性液状ジエン系ゴム（B1）は、変性化合物1種により変性されたものであってもよく、また2種以上の変性化合物で変性されていてもよい。

[0054] 液状ジエン系ゴム（B）とシラン化合物（1）等のシランカップリング剤（C）との混合割合は、後述する固形ゴム（A）との混合割合が所望の値になる限り特に制限されないが、例えば、液状ジエン系ゴム（B）とシラン化合物（1）等のシランカップリング剤（C）との質量比（B）／（C）は、例えば0.3～50となるように混合すればよい。該質量比（B）／（C）は、0.1～50が好ましく、0.1～30がより好ましく、0.5～20がさらに好ましく、1～15が特に好ましい。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、耐摩耗性が向上する。

[0055] シランカップリング剤（C）としてシラン化合物（1）を用いる場合には、シラン化合物（1）をラジカル付加する反応を適切な反応温度において、十分な反応時間で反応させることが有効である。例えば、未変性又は少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴムにシラン化合物（1）を付加させる反応における温度は10～200℃が好ましく、50℃～180℃がより好ましい。また反応時間は1～200時間が好ましく、1～100時間がより好ましく、1～50時間がさらに好ましい。

[0056] 液状ジエン系ゴム（B）の重量平均分子量（Mw）は1,000以上80,000以下が好ましく、2,000以上60,000以下がより好ましく、2,000以上35,000以下がさらに好ましく、2,000以上20,000以下がよりさらに好ましく、2,000以上10,000以下が特に好ましい。液状ジエン系ゴム（B）のMwが前記範囲内であると本発明の

ゴム組成物の加工性が良好になること、また得られるゴム組成物中の後述するシリカ（D）との親和性が向上するため、硬化物の物性発現のためには理想的になる（例えば、シリカ（D）の分散性の向上に寄与する）と推定される。なお、本明細書において液状ジエン系ゴム（B）のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。本発明においては、Mwが異なる2種以上の液状ジエン系ゴム（B）を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 液状ジエン系ゴム（B）の分子量分布（Mw/Mn）は1.0～20.0が好ましく、1.0～15.0がより好ましく、1.0～10.0がさらに好ましい。Mw/Mnが前記範囲内であると、得られる液状ジエン系ゴム（B）の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。なお、分子量分布（Mw/Mn）は、GPCの測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の比を意味する。

[0058] 上記液状ジエン系ゴム（B）又は変性液状ジエン系ゴム（B1）の38℃で測定した溶融粘度は、0.1～4,000 Pa・sが好ましく、0.1～3,500 Pa・sがより好ましく、0.1～3,000 Pa・sがさらに好ましい。液状ジエン系ゴム（B）の溶融粘度が前記範囲内であると、得られるゴム組成物の柔軟性が向上するため、加工性が向上する。なお、本発明において液状ジエン系ゴム（B）又は変性液状ジエン系ゴム（B1）の溶融粘度は、38℃においてブルックフィールド型粘度計により測定した値である。

[0059] 上記液状ジエン系ゴム（B）のガラス転移温度（Tg）は、共役ジエン単位のビニル含量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の単量体に由来する単位の含量などによって変化し得るが、-150～50℃が好ましく、-130～50℃がより好ましく、-100～50℃がさらに好ましい。前記範囲内であると、粘度が高くなるのを抑えることができ、取り扱いが容易になる。また、液状ジエン系ゴム（B）のガラス転移温度（Tg）が-150℃以上であると、ゴム組成物から得られる硬化物の所望の物性が向上しやすく、耐

久性、防振性が良好となる傾向にある。

[0060] 上記液状ジエン系ゴム（B）のビニル含量は99～5モル%の範囲にあることが好ましく、90～10モル%の範囲にあることがより好ましく、80～20モル%の範囲にあることがさらに好ましく、75～25モル%の範囲にあることがよりさらに好ましく、70～40モル%の範囲にあることが特に好ましい。液状ジエン系ゴム（B）のビニル含量が上記範囲にあると、程よい固形ゴムとの共架橋性を示し、耐久性と防振性のバランスに優れる硬化物が得られる。本発明において、「ビニル含量」とは、液状ジエン系ゴム（B）に含まれる共役ジエン単位の合計100モル%中、1，2-結合又は3，4-結合で結合をしている共役ジエン単位（1，4-結合以外で結合をしている共役ジエン単位）の合計モル%を意味する。ビニル含量は、¹H-NMRを用いて1，2-結合又は3，4-結合で結合をしている共役ジエン単位由来のピークと1，4-結合で結合をしている共役ジエン単位に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、液状ジエン系ゴム（B）のビニル含量は、例えば、液状ジエン系ゴム（B）を製造する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0061] 上記液状ジエン系ゴム（B）は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。また、液状ジエン系ゴム（B）として変性液状ジエン系ゴム（B1）を用いる場合には、変性液状ジエン系ゴム（B1）と、変性液状ジエン系ゴム（B1）以外の液状ジエン系ゴム（B）（例えば、液状ジエン系ゴム（B）に含まれ得る未変性の液状ジエン系ゴム、変性化合物等が付加されておらず少なくとも一部が水素添加された液状ジエン系ゴムなど）とを組み合わせたものを併用してもよい。

[0062] 上記液状ジエン系ゴム（B）は、その製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量が、金属換算で0～200ppmの範囲にあることが好ましい。例えば、液状ジエン系ゴム（B）を製造するための重合触媒として有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、触媒残渣量の基準となる

金属は、リチウム等のアルカリ金属になる。触媒残渣量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明のゴム組成物から得られる硬化物の耐久性が向上する。液状ジエン系ゴム（B）の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量としては、金属換算で、より好ましくは0～150ppm、さらに好ましくは0～100ppmである。なお、触媒残渣量は、例えば偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

[0063] 液状ジエン系ゴム（B）の触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、未変性の液状ジエン系ゴムを精製し、触媒残渣を十分に除去する方法などが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から1～20回が好ましく、1～10回がより好ましい。また、洗浄温度としては、20～100℃が好ましく、40～90℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体の純度を高めた後に重合を行うことによっても、必要な重合触媒量が少なくすむため、触媒残渣量を低減することができる。また、上記と同様の観点から、本発明のゴム組成物中の触媒残渣量が、金属換算で0～200ppmであることが好ましく、0～150ppmがより好ましく、0～100ppmがさらに好ましい。この場合の触媒残渣量は固形ゴム（A）、液状ジエン系ゴム（B）及び／又は該ゴム組成物中に含まれるその他任意成分の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量であってもよい。

[0064] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム（A）100質量部に対する液状ジエン系ゴム（B）の含有量は、0.1～50質量部が好ましく、0.1～45質量部がより好ましく、0.5～40質量部がさらに好ましく、0.5～35質量部がよりさらに好ましく、1～30質量部が特に好ましく、1～25質量部がより特に好ましく、2～20質量部がより特に好ましく、3～12質量部が最も好ましい。液状ジエン系ゴム（B）の含有量が上記範囲内

であると、ゴム組成物中でのシリカ（D）の分散状態が理想的となり、得られる硬化物の耐久性、防振性の向上が見られる。

[0065] [シランカップリング剤（C）]

本発明のゴム組成物にはシランカップリング剤（C）が含まれる。本発明のゴム組成物では、後述する特定の性状のシリカ（D）に加えて、液状ジエン系ゴム（B）およびシランカップリング剤（C）を併用することで、得られる硬化物の耐久性、防振性に優れる。本発明で用いるシランカップリング剤（C）としては、例えば、メルカプト系化合物、スルフィド系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0066] メルカプト系化合物としては、例えば、上述したシラン化合物（1）およびその具体例として記載した化合物などが挙げられる。

スルフィド系化合物としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、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（3-トリメトキシシリルプロピル）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）トリスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-トリメ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ー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、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0067] ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

アミノ系化合物としては、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、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、及び3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0068] グリシドキシ系化合物としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 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、及び γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0069] ニトロ系化合物としては、例えば、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、及び3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、及び2-クロロエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0070] その他の化合物としては、例えば、オクチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0071] シランカップリング剤(C)としては、所望の物性向上がしやすいことから、メルカプト系化合物が含まれていることが好ましく、シラン化合物(1)が含まれていることがより好ましい。

[0072] これらシランカップリング剤(C)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記シランカップリング剤(C)の含有量は、後述するシリカ(D)100質量部に対し、0.1~30質量部が好ましく、0.5~20質量部がより好ましく、1~15質量部がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、ゴム組成物中におけるシリカの分散性が良好となり、さらにシリカとゴム組成物との界面強度が向上し、得られる硬化物の

耐久性、防振性が向上する。

[0073] [シリカ (D)]

本発明のゴム組成物にはBET比表面積 $15 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ (D) が含まれる。このような特定の比表面積のシリカ (D) が含まれることにより、得られる硬化物の耐久性の向上および防振性の向上の両立が可能となる。ハンドリング性、および得られる硬化物の耐久性、防振性をより向上する点からは、シリカ (D) のBET比表面積は、 $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがよりさらに好ましく、 $60 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましく、 $70 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。なお、シリカ (D) のBET比表面積は、窒素ガス吸着法により求めることができる。

[0074] 上記シリカ (D) としては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、加工性、機械強度及び耐摩耗性を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらシリカ (D) は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0075] シリカ (D) の平均粒径は、加工性、得られる硬化物の耐久性、防振性を向上する観点から、 $0.5 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $5 \sim 150 \text{ nm}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ がさらに好ましい。なお、シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0076] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム (A) 100質量部に対するシリカ (D) の含有量は $10 \sim 100$ 質量部であり、 $10 \sim 90$ 質量部が好ましく、 $20 \sim 70$ 質量部がより好ましい。シリカ (D) の含有量が前記範囲内であると、加工性、得られる硬化物の耐久性、防振性がより向上する。シリカ (D) の含有量が10質量部より少ない場合には、補強効果が十分に得られず、機械強度や耐久性が低下する。100質量部より多い場合には、シリ

カの凝集塊によって動倍率が悪化し防振性が低下する傾向にある。

[0077] [その他の成分]

本発明のゴム組成物には、シリカ（D）以外のフィラーが含まれていてもよい。シリカ（D）以外のフィラーとしては、例えば、カーボンブラック、クレイ、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、ガラスバルーン等の無機フィラー；樹脂粒子、木粉、及びコルク粉等の有機フィラーなどが挙げられる。このようなフィラーがゴム組成物に含まれることにより、機械強度、耐熱性、又は耐候性等の物性の改善、硬度の調整、ゴムの増量をすることができる。機械強度の向上等の物性の改善などの点からは、上記フィラーの中でも、カーボンブラックが好ましい。

[0078] 上記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、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックなどが挙げられる。架橋速度や機械強度向上の観点からは、これらカーボンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。これらカーボンブラックは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] 前記カーボンブラックの平均粒径としては、分散性、機械強度、硬度などを向上させる観点から5～100nmが好ましく、5～80nmがより好ましく、5～70nmがさらに好ましい。なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

[0080] 上記ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社「ダイヤブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」などが挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」などが挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ECP600JD」などが挙げられる。

[0081] 上記カーボンブラックは、固形ゴム（A）への濡れ性、分散性などを向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、

空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のゴム組成物及びこの組成物を架橋して得られる硬化物の機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に2,000～3,000℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、 B_4C 、 B_6C 等）、窒化ホウ素（BN）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0082] 上記カーボンブラックは、粉碎等により粒度を調整した後、用いることもできる。カーボンブラックの粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニユラーミル）等が使用できる。

[0083] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム（A）100質量部に対するカーボンブラックの含有量は200質量部以下が好ましく、180質量部以下がより好ましく、150質量部以下がさらに好ましい。カーボンブラックの含有量が前記範囲内であると、加工性、機械強度及び耐摩耗性が向上する。

[0084] またシリカ（D）以外のフィラーとして、カーボンブラック以外のフィラーを用いる場合には、その含有量は、固形ゴム（A）100質量部に対して、120質量部以下が好ましく、90質量部以下がより好ましく、80質量部以下がさらに好ましい。

[0085] これらシリカ（D）以外のフィラーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

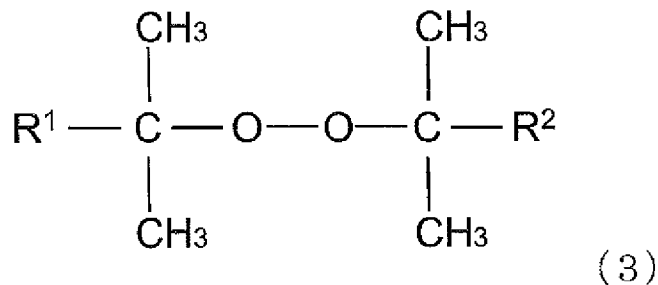
本発明のゴム組成物は、そのゴムを架橋するために、さらに架橋剤を含有していてもよい。架橋剤としては、例えば、硫黄、硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化合物及び有機金属ハロゲン化合物、及びシラン化合物などが挙げられる。硫黄化合物としては、例えば、モルホリンジスルフィド、及び

アルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、及び1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

[0086] これら架橋剤の中でも、硬化物の耐熱性、および耐久性と防振性とのバランスの点から、過酸化物架橋が可能な有機過酸化物が好ましく、上記の観点に加え汎用性から下記式(3)で示される構造を持つ過酸化物がより好ましい。

これら架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記架橋剤は、硬化物の力学物性の観点から、固形ゴム(A)100質量部に対し、通常0.1~10質量部、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは0.8~5質量部含有される。

[0087] [化3]



[0088] 上記式(3)中、R¹およびR²は、置換もしくは無置換の直鎖又は分岐状の炭素数1~5のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数6~10の一価の芳香族炭化水素基を示す。

[0089] 本発明のゴム組成物は、例えば硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫促進剤を含有していてもよい。加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド-アミン系化合物、アルデヒド-アンモニア系化合物、イミダゾリ

ン系化合物、及びキサンテート系化合物などが挙げられる。これら加硫促進剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫促進剤は、固形ゴム(A)100質量部に対し、通常0.1~15質量部、好ましくは0.1~10質量部含有される。

[0090] 本発明のゴム組成物は、例えば硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫助剤を含有していてもよい。加硫助剤としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫助剤は、固形ゴム(A)100質量部に対し、通常0.1~15質量部、好ましくは1~10質量部含有される。

[0091] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvates)、RAE (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を軟化剤として含有していてもよい。本発明のゴム組成物が上記プロセスオイルを軟化剤として含有する場合には、その含有量は、良好な加工性を得る観点から、固形ゴム(A)100質量部に対して、1~50質量部以下であることが好ましく、1~50質量部であることがより好ましい。

[0092] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、ワックス、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。

[0093] 上記難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム水和物、硫酸マグネシウム水和物等の無機フィラー系難燃剤が挙げられる。中でも、難燃性により優れるという観点から、水酸化アルミニウムが好ましい。これら難燃剤は1種単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

[0094] 上記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、アミン-ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

[0095] 上記添加剤は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用されてもよい。

[0096] [ゴム組成物の製造方法]

本発明のゴム組成物の製造方法は、上記各成分を均一に混合できれば特に限定されない。ゴム組成物の製造に用いる装置としては、例えば、ニーダー、ブレンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式又は噛合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、及びローラーなどが挙げられる。上記ゴム組成物を製造は、通常70～270℃の温度範囲で行うことができる。

[0097] [硬化物]

本発明のゴム組成物を架橋することにより、硬化物を得ることができる。ゴム組成物の架橋条件は、その用途等に応じて適宜設定できる。

[0098] 例えば、硫黄又は硫黄化合物を架橋剤とし、ゴム組成物を金型により架橋（加硫）する場合には、架橋温度は通常120～200℃、加圧条件は通常0.5～2.0MPaとし、架橋（加硫）することができる。

[0099] また、有機過酸化物を架橋剤とし、ゴム組成物を金型により架橋する場合には、架橋温度は通常100～200℃、加圧条件は通常0.5～2.0MPaとし、架橋することができる。

[0100] 本発明のゴム組成物の硬化物は、高いレベルで、防振性および耐久性が両立できるため防振性を必要とする部材として、例えば防振ゴムとして好適に使用できる。上記防振ゴムは、例えば、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、電子機器や家電製品用の制振ダンパー、および建材用の制振・免振装置の部材として、好適に使用できる。本発明のゴム組成物の硬化物は、上述した用途以外にも、ロール、コンベアベルト、シューズ等にも好適に使用できる。

さらに、本発明のゴム組成物として難燃剤を含有するゴム組成物を用いた場合には、該ゴム組成物は、上述した自動車の車両等に用いられる防振材料、電子機器や家電製品用の制振ダンパー、および建材用の制振・免振装置の部材により好適に使用できる。

実施例

[0101] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

[0102] <固形ゴム (A)>

EPDM (A-1) : エスプレン 512F (住友化学株式会社製)

NR (A-2) : STR-20 (VON BUNDIT社製)

<液状ジエン系ゴム (B)>

後述の製造例1で得られた液状ジエン系ゴム (B-1)

<変性液状ジエン系ゴム (B1)>

後述の製造例2~5で得られた変性液状ジエン系ゴム (B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、(B1-4)

<シランカップリング剤 (C)>

シランカップリング剤 (C-1) : Si-75 (EVONIK社製)

[0103] <シリカ (D)>

湿式シリカ (D-1) : ULTRASIL 7000GR (EVONIK社製)

)

BET比表面積 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 14 nm

湿式シリカ (D-2) : ULTRASIL 360 (EVONIK社製)

BET比表面積 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 38 nm

湿式シリカ (D'-1) : SFP-30M (デンカ株式会社製)

BET比表面積 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$

[0104] <任意成分>

オイル (1) : ダイアナプロセスオイルPW-90 (出光興産株式会社製)

過酸化物 (1) : パーブチルD (日油株式会社製)

過酸化物 (2) : ジクミルパーオキサイド 純度40% 炭酸カルシウム希釈品 (東京化成工業株式会社製)

老化防止剤 (1) : ノクラック6C (大内新興化学工業株式会社製)

[0105] 製造例1 : 液状ジエン系ゴム (B-1)

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン 1122 g 及び *n*-ブチルリチウム (17質量%ヘキサン溶液) 178 g を仕込み、 50°C に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50°C となるように制御しながら、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン 12 g と、ブタジエン 1300 g を逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70°C で24時間真空乾燥することにより、ブタジエン単独重合体である未変性の液状ジエン系ゴム (B-1) を得た。

[0106] 製造例2 : 変性液状ジエン系ゴム (B1-1)

容量1Lのオートクレーブ中に、製造例1で得られた未変性の液状ジエン系ゴム (B-1) 550 g を仕込み、 60°C で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。*2, 2'*-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 3.9 g と (3

ーメルカプトプロピル) トリエトキシシラン 87 g を添加し、80°C で 24 時間反応させて、変性液状ジエン系ゴム (B 1-1) を得た。

[0107] 製造例 3 : 変性液状ジエン系ゴム (B 1-2)

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、ヘキサン 1266 g 及び n-ブチルリチウム (17 質量%ヘキサン溶液) 34 g を仕込み、50°C に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50°C となるように制御しながら、ブタジエン 1300 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70°C で 24 時間真空乾燥することにより、ブタジエン単重合体である未変性の液状ジエン系ゴム (B-2) を得た。続いて、容量 1 L のオートクレーブ中に、得られた未変性の液状ジエン系ゴム (B-2) 550 g を仕込み、60°C で 3 時間攪拌をしながら窒素脱気をした。2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 3.9 g と (3-メルカプトプロピル) トリエトキシシラン 37 g を添加し、80°C で 24 時間反応させて、変性液状ジエン系ゴム (B 1-2) を得た。

[0108] 製造例 4 : 変性液状ジエン系ゴム (B 1-3) の製造

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 1860 g 及び s-ブチルリチウム (1.1 mol/L、シクロヘキサン溶液) 57 g を仕込み、50°C に昇温した後、攪拌条件下、テトラヒドロフラン 5.8 g を添加した後、重合温度を 50°C となるように制御しながらブタジエン 116 g、イソプレン 1087 g、ブタジエン 83 g を逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 140°C で 3 時間乾燥することにより、直鎖状のブタジエン単重合体ブロッカー-イソプレン単重合体ブロック

ーブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性の液状ジエン系ゴム（B-3）を得た。続いて、容量1Lのオートクレーブ中に、得られた未変性の液状ジエン系ゴム（B-3）490gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン2.5gと（3-メルカプトプロピル）トリエトキシシラン29gを添加し、105℃で8時間反応させて、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブロック-ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系ゴム（B1-3）を得た。

[0109] 製造例5：変性液状ジエン系ゴム（B1-4）の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1860g及び*s*-ブチルリチウム（1.0mol/L、シクロヘキサン溶液）61gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、テトラヒドロフラン5.8gを添加した後、重合温度を50℃となるように制御しながら予め調製したブタジエン、イソプレンの混合物（ブタジエン166gとイソプレン1120gとをボンベ内で混合）1286gを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を140℃で3時間乾燥することにより、イソプレン／ブタジエンランダム共重合体である未変性液状ジエン系ゴム（B-4）を得た。続いて、容量1Lのオートクレーブ中に、得られた液状ジエン系ゴム（B-4）505gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン3.7gと（3-メルカプトプロピル）トリエトキシシラン30gを添加し、105℃で8時間反応させて、イソプレン／ブタジエンランダム共重合体である変性液状ジエン系ゴム（B1-4）を得た。

[0110] なお、製造例で得られた液状ジエン系ゴム等の各物性の測定方法及び算出

方法は以下の通りである。

[0111] (重量平均分子量の測定方法)

液状ジエン系ゴム (B) の M_w は、GPCにより標準ポリスチレン換算分子量で求めた。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製 GPC装置「HLC-8320GPC」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製 カラム「TSK gel SuperHZ 4000」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 0.7 mL/min
- ・サンプル濃度 : 5 mg/10 mL
- ・カラム温度 : 40°C

[0112] (ビニル含量)

液状ジエン系ゴム (B) のビニル含量を、日本電子株式会社製 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) を使用し、サンプル/重クロロホルム = 50 mg/1 mL の濃度、積算回数 1024 回で測定した。得られたスペクトルのビニル化されたジエン化合物由来の二重結合のピークと、ビニル化されていないジエン化合物由来の二重結合のピークとの面積比から、ビニル含量を算出した。

[0113] (ガラス転移温度)

液状ジエン系ゴム (B) 10 mg をアルミパンに採取し、示差走査熱量測定 (DSC) により 10°C/分の昇温速度条件においてサーモグラムを測定し、DDSCのピークトップの値をガラス転移温度 T_g とした。

[0114] (38°Cにおける溶融粘度の測定方法)

液状ジエン系ゴム (B) の38°Cにおける溶融粘度をブルックフィールド型粘度計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC. 製) により測定した。

[0115] (変性液状ジエン系ゴム (B1) 一分子当たりの平均官能基数)

変性液状ジエン系ゴム (B1) 一分子当たりの平均官能基数は、変性液状

ジエン系ゴム（B1）の官能基の当量（g/e q）とスチレン換算の数平均分子量Mnより求めることができる。

（一分子当たりの平均官能基数）＝[（数平均分子量Mn）／（スチレン単位の分子量）×（共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量）]／（官能基の当量）

なお、変性液状ジエン系ゴム（B1）の官能基の当量は、官能基1個当たりに結合している共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、¹H-NMR又は¹³C-NMRを用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、アルコキシ基由来のピークを指す。

[0116] 以下、製造例1～5で得られた液状ジエン系ゴム（B-1）及び変性液状ジエン系ゴム（B1-1）、（B1-2）（B1-3）、（B1-4）の物性を表1にまとめる。

[0117] [表1]

表1

液状ジエン系ゴム	重量平均分子量 Mw(×10 ³)	ビニル含量 (モル%)	Tg (°C)	38°C溶融粘度 (Pa·s)	一分子当たりの 平均官能基数(個)
液状ジエン系ゴム(B-1)	5.6	65	-49	5.6	0
変性液状ジエン系ゴム(B1-1)	5.7	65	-49	6.0	2
変性液状ジエン系ゴム(B1-2)	30	10	-91	85	4
変性液状ジエン系ゴム(B1-3)	43	36	-45	161	4
変性液状ジエン系ゴム(B1-4)	32	36	-44	187	3

[0118] （実施例1～9及び比較例1～5）

表2に記載した配合割合（質量部）にしたがって、固形ゴム（A）、液状ジエン系ゴム（B）、シランカップリング剤（C）、シリカ（D）、オイル及び老化防止剤を、それぞれニーダーに投入して150°Cで4分間混練した後、ニーダー外に取り出し室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度ニーダーに入れ、過酸化物を加えて開始温度60°C、到達温度95°Cとなるように5分間混練することでゴム組成物を得た。

[0119]

[0120] 表2に記載のゴム組成物を170℃、10MPaの条件で15cm×15cm×0.1cmの形状に圧縮成形し、ゴム組成物を架橋した硬化物シートを得た。続いて下記の方法に基づき、破断応力、破断伸度、硬度、貯蔵弾性率及び動倍率を評価した。結果を表3に示す。

[0121] (破断応力、破断伸度)

実施例及び比較例で作製した硬化物シートからJISダンベル状3号形試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、JIS K 6251に準拠して、破断時の応力と伸度を測定した。なお、破断応力の数値が大きいほど当該組成物は機械強度に優れる。

[0122] (硬度)

実施例及び比較例で作製した硬化物シートを用いて、JIS K 6253に準拠して、タイプA硬度計により硬度を測定した。なお、数値が大きいほど当該組成物は変形が小さく形状安定性に優れる。

[0123] (貯蔵弾性率、動倍率)

実施例1～7及び比較例1～5で作製した硬化物シートから幅5mmの試験片を切り出し、NETZSCH社製動的粘弾性測定装置を用いて、-100～150℃の温度範囲で周波数1Hzにおける静的貯蔵弾性率($E'_{1\text{Hz}}$)、及び周波数100Hzにおける動的貯蔵弾性率($E'_{100\text{Hz}}$)を測定し、動的貯蔵弾性率と静的貯蔵弾性率の比($E'_{100\text{Hz}}/E'_{1\text{Hz}}$)を動倍率とした。なお、静的貯蔵弾性率($E'_{1\text{Hz}}$)が大きいほど当該組成物は耐久性に優れ、動倍率($E'_{100\text{Hz}}/E'_{1\text{Hz}}$)が小さいほど高い防振性を示す。

[0124]

[表3]

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
破断応力	17.5	14.1	22.8	11.5	17.2	15.1	14.1	18.3	18.1	13.8	15.2			6.2
破断伸度	1177	1180	942	1155	676	286	440	1120	1050	1301	847			307
硬度	61	57	58	46	50	57	57	60	59	52	45			45
E _{1Hz} (25°C)	10.7	8.0	9.3	7.2	6.8	6.6	6.2	10.5	9.1	6.9	5.9			4.9
E _{100Hz} /E _{1Hz} (25°C)	1.31	1.27	1.37	1.21	1.23	1.13	1.16	1.32	1.33	1.33	1.22			1.35
E _{100Hz} /E _{1Hz} (100°C)	1.37	1.71	1.48	1.44	1.27	1.05	1.13	1.38	1.40	1.70	1.40			1.40

液状エラストマー系ゴム(B)
ブリードアウト

[0125] 表3において、シリカ(D)としてシリカ(D-1)を用いた実施例1~3と比較例1とを比較すると、本発明のゴム組成物から得られる硬化物は、動倍率を保ったまま、あるいは改善しつつ静的貯蔵弾性率が向上しており、液状ジエン系ゴムを含有するゴム組成物は防振性と耐久性を両立した硬化物を与えることが分かる。中でも実施例1と実施例3の組成物から得られる硬化物は、室温における静的貯蔵弾性率と高温における動倍率の安定性に優れ、10,000以下の低分子量と65モル%前後のビニル含量を有する液状ジエン系ゴムの添加により、高耐久性と幅広い温度での優れた防振性を達成できることが分かる。さらに、実施例1の組成物はとりわけ高い静的貯蔵弾性率と広い温度範囲における低動倍率を示し、本発明のゴム組成物においては液状ジエン系ゴムとシランカップリング剤の間に共有結合を有することが、特に好ましい一様態である。

[0126] また、表3においてシリカ(D)としてシリカ(D-1)よりもBET比表面積の小さいシリカ(D-2)を用いた実施例4,5と比較例2、および実施例6,7と比較例5とを比較した場合においても、本発明のゴム組成物から得られる硬化物は、動倍率を保ったまま、あるいは改善しつつ静的貯蔵弾性率が向上しており、やはり液状ジエン系ゴムを含有するゴム組成物は防振性と耐久性を両立した硬化物を与えることが分かる。

[0127] さらに、表3において実施例8,9と比較例1を比較した場合においても、本発明のゴム組成物から得られる硬化物は、動倍率を保ったまま、あるいは改善しつつ静的貯蔵弾性率が向上しており、液状ジエン系ゴムを含有するゴム組成物は防振性と耐久性を両立した硬化物を与えることが分かる。

[0128] その上、表3において実施例1と実施例4とを比較すると、BET比表面積のより小さいシリカを用いた場合には、静的貯蔵弾性率が低下し耐久性は低下するものの、低動倍率で防振性により優れる硬化物が得られることが分かる。ただし、比較例3および比較例4の結果が示すように、本願の請求範囲よりもBET比表面積のより小さいシリカを用いると、硬化後に液状ジエン系ゴムがブリードアウトし、特定のBET比表面積を有するシリカを組み

合わせることが重要であることが分かる。

[0129] (圧縮永久歪み)

表2に記載のゴム組成物を170℃、10MPaの条件で圧縮成形し、直径13.0±0.5mm、厚さ(d0)6.3±0.3mmの円柱状試験片を作製した。JIS K 6262に準拠し、この円柱状試験片を厚み(d1)4.8mmのスペーサーを用いて25%圧縮変形し、120℃の雰囲気下に22時間保持した後、圧縮から開放した。その後、24℃、相対湿度50%雰囲気下に30分間放置したときの、円柱状試験片の厚さ(d2:mm)を測定し、圧縮永久歪み(%)=100×(d0-d2)/(d0-d1)により求めた。なお、数値が低いほど当該組成物は高温でのゴム弾性及び形状安定性に優れる。結果を表4に示す。

[0130] [表4]

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
圧縮永久歪み(120℃、22h) %	36.8	58.9	21.4	58.0

[0131] 表4において実施例1と実施例3の圧縮永久歪みが低いことから、10,000以下の重量平均分子量と65モル%前後のビニル含量を有する液状ジエン系ゴムを含むゴム組成物から得られる硬化物は、高温下の形状安定性に特に優れることが分かる。

[0132] (実施例10~14及び比較例6)

表5に記載した配合割合(質量部)にしたがって、固形ゴム(A-2)、液状ジエン系ゴム(B)、シランカップリング剤(C)、シリカ(D)、オイル及び老化防止剤を、それぞれニーダーに投入して150℃で4分間混練した後、ニーダー外に取り出し室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度ニーダーに入れ、過酸化物を加えて開始温度60℃、到達温度95℃となるように5分間混練することでゴム組成物を得た。

[0133]

[表5]

表5

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例6
(A)成分	STR-20(A-2)	100	100	100	100	100	100
(B)成分	液状ジエン系ゴム(B-1)			10.9	10.9	10.9	
(B)成分+(C)成分	変性液状ジエン系ゴム(B1-1)	11.9					
	変性液状ジエン系ゴム(B1-2)		13.6				
	変性液状ジエン系ゴム(B1-3)				14.5		
	変性液状ジエン系ゴム(B1-4)					14.9	
(C)成分	シランカップリング剤(C-1)			2			2
(D)成分	シリカ(D-1)	45	45	45	45	45	45
任意成分	オイル(1)	30.1	29.1	29.1	28.2	27.8	40
	過酸化物(1)		4	4	4	4	4
	過酸化物(2)	4					
	老化防止剤(1)	1	1	1	1	1	1

[0134] 表5に記載のゴム組成物を80℃、10MPaの条件で15cm×15cm×0.2cmの形状に圧縮成形したのち、直径16mmの円状に4枚切り抜き、重ね合わせて170℃、10MPaの条件で圧縮架橋成形することにより直径16mm、厚み8mm形状の試験片（ゴム組成物を架橋した硬化物）を得た。続いて、硬度、貯蔵弾性率及び動倍率を評価した。結果を表6に示す。硬度については表3と同様の方法で評価し、貯蔵弾性率及び動倍率については下記の方法に基づき評価した。

[0135] （貯蔵弾性率、動倍率）

実施例10～14及び比較例6で作製した直径16mm、厚み8mm形状の試験片（硬化物）について、動的粘弾性試験機（商品名「E P L E X O R」、G A B O社製）を用い、試験温度25℃で5%圧縮したのち、動的歪み0.2%、周波数1Hzにおける貯蔵弾性率（ E'_{1Hz} ）と100Hzにおける貯蔵弾性率（ E'_{100Hz} ）を測定し、動的貯蔵弾性率と静的貯蔵弾性率の比（ E'_{100Hz} / E'_{1Hz} ）を動倍率とした。なお、静的貯蔵弾性率（ E'_{1Hz} ）が大きいほど当該組成物は耐久性に優れ、動倍率（ E'_{100Hz} / E'_{1Hz} ）が小さいほど高い防振性を示す。

[0136] [表6]

表6

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例6
硬度	JIS A	59	57	56	58	58	50
E'_{1Hz} (25℃)	MPa	6.39	5.58	5.70	6.20	6.15	4.31
E'_{100Hz} / E'_{1Hz} (25℃)		1.045	1.049	1.055	1.050	1.052	1.059

[0137] 表6において、シリカ(D)としてシリカ(D-1)を用いた実施例10～14と比較例6とを比較すると、本発明のゴム組成物から得られる硬化物は、動倍率を保ったまま、あるいは改善しつつ静的貯蔵弾性率が向上しており、液状ジエン系ゴムを含有するゴム組成物は防振性と耐久性を両立した硬化物を与えることが分かる。

[0138] [表7]

表7

		実施例15	参考例1
(A)成分	STR-20(A-2)	100	100
(B)成分	液状ジエン系ゴム(B-1)		
(B)成分+(C)成分	変性液状ジエン系ゴム(B1-1)	12.9	12.9
	変性液状ジエン系ゴム(B1-2)		
	変性液状ジエン系ゴム(B1-3)		
	変性液状ジエン系ゴム(B1-4)		
(C)成分	シランカップリング剤(C-1)		2
(D)成分	シリカ(D-1)	45	45
任意成分	オイル(1)	29.1	40
	過酸化物(1)	4	4
	過酸化物(2)		
	老化防止剤(1)	1	1
	水酸化アルミニウム	100	1

[0139] 表7に記載のゴム組成物を80℃、10MPaの条件で厚み1.5mm×幅13mm×長さ130mmの試験片を裁断した。垂直に保持した試験片下部にチリルバーナーで10秒間接炎し、燃焼時間を測定した。燃焼時間が10秒以下のものをA、10秒を超え30秒以内のものをB、30秒を超えるものをCと判定した。

[0140] [表8]

表8

	実施例15	参考例1
難燃性 厚み1.5mm試験片の垂直燃焼試験	A	B

[0141] 表8において液状ジエン系ゴムを含有するゴム組成物にさらに難燃剤である水酸化アルミニウムを添加した実施例15と無添加の参考例1とを比較すると、水酸化アルミニウムを添加したゴム組成物から得られる硬化物は、より難燃性に優れた硬化物を与えることが分かる。

産業上の利用可能性

[0142] 本発明のゴム組成物は加工性、フィラー分散性に優れるだけでなく、架橋剤を加えるなどして架橋性のゴム組成物とした場合、その組成物から得られる硬化物中のフィラーの分散状態が物性向上のためには理想的であり、耐久性の向上および防振性の向上が高いレベルで両立でき、種々の工業用部材用途などに好適に用いることができる。特に、防振性が必要とされる防振ゴムとして好適に用いることができるため有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 固形ゴム（A）、液状ジエン系ゴム（B）、シランカップリング剤（C）、及びBET比表面積 $15 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ（D）を含むゴム組成物。
- [請求項2] 液状ジエン系ゴム（B）と少なくとも一部のシランカップリング剤（C）とが共有結合した物を含む請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のゴム組成物を架橋してなる硬化物。
- [請求項4] 請求項3に記載の硬化物を用いた防振ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. C08L21/00 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i, C08K5/54 (2006.01) i,
 C08L9/00 (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. C08L21/00, C08K3/36, C08K5/54, C08L9/00

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	WO 2018/043700 A1 (KURARAY CO., LTD.) 08 March 2018, paragraphs [0012], [0116], tables 2-4, examples 1-11, comparative examples 2-7, 9, 11 & CN 109642054 A & KR 10-2019-0050973 A	1-4
X	WO 2015/137296 A1 (KURARAY CO., LTD.) 17 September 2015, paragraphs [0014], [0122], table 2, examples 1-10, comparative examples 1, 3 & US 2017/0009065 A1 & EP 3118252 A1, paragraphs [0011], [0135], table 2, examples 1-10, comparative examples 1, 3 & CN 106068302 A & KR 10-2016-0134690 A	1-4
X	JP 2015-86280 A (KURARAY CO., LTD.) 07 May 2015, paragraphs [0012], [0112], table 2, examples 1-4, comparative examples 1-3, 5-6 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 24.07.2019	Date of mailing of the international search report 06.08.2019
---	--

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/JP2019/024630

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 2014-80504 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 08 May 2014, paragraph [0045], table 1, comparative examples 2-5 (Family: none)	1-4
X	JP 2012-87209 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 10 May 2012, paragraph [0051], tables 1-3, comparative examples 2, 7, 11 (Family: none)	1-4
A	JP 2013-237864 A (KURARAY CO., LTD.) 28 November 2013 & US 2015/0087763 A1 & EP 2835387 A1 & CN 104364280 A & KR 10-2015-0001746 A	1-4
A	JP 2015-105278 A (KURARAY CO., LTD.) 08 June 2015 (Family: none)	1-4
A	JP 2006-199899 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 03 August 2006 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L9/00(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（IPC）） Int.Cl. C08L21/00, C08K3/36, C08K5/54, C08L9/00			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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*	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	WO 2018/043700 A1 (株式会社クラレ) 2018.03.08, [0012], [0116], 表 2-4, 実施例 1-11, 比較例 2-7, 9, 11 等 & CN 109642054 A & KR 10-2019-0050973 A	1-4	
X	WO 2015/137296 A1 (株式会社クラレ) 2015.09.17, [0014], [0122], 表 2-3, 実施例 1-10, 比較例 1, 3 等 & US 2017/0009065 A1 & EP 3118252 A1 [0011], [0135], 表 2-3, 実施例 1-10, 比較例 1, 3 等 & CN 106068302 A & KR 10-2016-0134690 A	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 24.07.2019		国際調査報告の発送日 06.08.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 中落 臣論	4 J 1 2 0 2
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7

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 2015-86280 A (株式会社クラレ) 2015.05.07, [0012], [0112], 表 2-3, 実施例 1-4, 比較例 1-3, 5-6 等 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2014-80504 A (東洋ゴム工業株式会社) 2014.05.08, [0045], 表 1, 比較例 2-5 等 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2012-87209 A (東洋ゴム工業株式会社) 2012.05.10, [0051], 表 1-3, 比較例 2, 7, 11 等 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-237864 A (株式会社クラレ) 2013.11.28, & US 2015/0087763 A1 & EP 2835387 A1 & CN 104364280 A & KR 10-2015-0001746 A	1-4
A	JP 2015-105278 A (株式会社クラレ) 2015.06.08, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-199899 A (東洋ゴム工業株式会社) 2006.08.03, (ファミリーなし)	1-4