

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5372004号
(P5372004)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int.Cl.

F I

B60S 1/38 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)

B60S 1/38 B
 C08L 21/00
 C08K 5/3492
 C08K 5/47
 C08K 3/06

請求項の数 12 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-535325 (P2010-535325)
 (86) (22) 出願日 平成20年11月11日 (2008.11.11)
 (65) 公表番号 特表2011-504846 (P2011-504846A)
 (43) 公表日 平成23年2月17日 (2011.2.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/065322
 (87) 国際公開番号 W02009/068434
 (87) 国際公開日 平成21年6月4日 (2009.6.4)
 審査請求日 平成22年5月28日 (2010.5.28)
 (31) 優先権主張番号 102007057133.1
 (32) 優先日 平成19年11月28日 (2007.11.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390023711
 ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ROBERT BOSCH GMBH
 ドイツ連邦共和国 シュツツガルト (番地なし)
 Stuttgart, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大
 (74) 代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウィンドワイパ用ワイパゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加硫によって硬化された少なくとも1つのゴム成分を含むウィンドワイパ用ワイパゴムにおいて、ワイパゴムの材料が少なくとも未加硫の状態で架橋剤と硫黄および硫黄供与体との組合せ物ならびに充填剤を含有し、

ゴム成分として、ポリクロロブレンと天然ゴム、ポリイソブレンおよび/または少なくとも部分的にエポキシ化された天然ゴムとの混合物を含有し、

充填剤として、ファーネスブラックまたはサーマルブラックを含有し、

架橋剤がトリアジンおよび/またはチアジアゾールであり、

硫黄供与体がジチオホスフェート、チウラムおよび/またはカプロラクタムジスルフィドであることを特徴とする、ウィンドワイパ用ワイパゴム。

【請求項 2】

架橋剤、硫黄および硫黄供与体の含量が少なくともワイパゴムの未加硫の状態でワイパゴムの材料中のゴム成分の全含量に対して0.3～30質量%である、請求項1記載のワイパゴム。

【請求項 3】

硫黄供与体は少なくともワイパゴムの未加硫状態でワイパゴムの材料中のゴム成分の全含量に対して0.01～8質量%が含有されている、請求項1または2記載のワイパゴム。

【請求項 4】

10

20

ワイパゴムの材料が少なくとも未加硫状態で付加的に加硫促進剤を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のワイパゴム。

【請求項 5】

加硫促進剤がスルフェンアミド、グアニジン、チウラム、アルキルチアゾリジンチオンおよび/またはチアゾールである、請求項 4 記載のワイパゴム。

【請求項 6】

スルフェンアミドがチアゾールスルフェンアミドである、請求項 5 記載のワイパゴム。

【請求項 7】

加硫促進剤は少なくともワイパゴムの未加硫状態でワイパゴムの材料中のゴム成分の全含量に対して 0.1 ~ 8 質量%が含有されている、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項記載のワイパゴム。

10

【請求項 8】

二次加硫促進剤が遷移金属アルキルジチオホスフェートの形で設けられている、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のワイパゴム。

【請求項 9】

ポリクロロプレンは、ゴム成分の全含量に対して少なくとも 20 質量%が含有されている、請求項 8 記載のワイパゴム。

【請求項 10】

天然ゴム、ポリイソプレンまたはエポキシ化された天然ゴムは、ゴム成分の全含量に対して少なくとも 30 質量%が含有されている、請求項 8 または 9 記載のワイパゴム。

20

【請求項 11】

ワイパゴムの材料が付加的に 1 つの金属酸化物を含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載のワイパゴム。

【請求項 12】

ワイパブレードにおける可動的用途のための、またはドアシーリングにおける、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のワイパゴムの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウィンドワイパ用ワイパゴムならびに独立請求項 1 の上位概念に記載のウィンドワイパ用ワイパゴムの使用に関する。

30

【0002】

従来技術

ウィンドワイパのための通常ワイパブレードは、オゾンおよび UV 線に対して高い安定性と共に、殊に高い耐摩耗性および清浄化すべきウィンド上の僅かな摩擦係数を有するゴム材料から完成されている。この要求の多い要件プロファイルは、使用されたゴム材料に適した選択の場合にのみ、ならびに適した加工条件によって達成されることができる。この場合には、相応するゴム材料の加硫中に適した架橋度を生じる加工助剤に対する高い要件が課されている。これは、殊に硫化物橋を形成するための硫黄供与体の場合、または加硫促進系に機能する物質の場合である。

40

【0003】

現在、通常、天然ゴムとクロロプレンとのゴム混合物の加硫のためにエチレンチオ尿素 (ETU) が使用されている。このエチレンチオ尿素は、天然ゴムの硬化ならびにポリクロロプレンの硬化を促進する。しかし、労働医学的理由から、ETU の使用は、望ましくない。それというのも、この使用は、奇形発生因子であるかまたは発癌性である疑いがあるからである。

【0004】

更に、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) をゴム材料の加硫のための硫黄供与体として使用することは、公知である。この硫黄供与体の作用機構は、ニトロソアミンの遊離に基づくものであり、このニトロソアミンは、同様に健康上の視点から懸念され

50

ている。

【 0 0 0 5 】

更に、他の選択可能な方法によるゴム材料は、米国特許第 6 4 9 5 6 2 5 号明細書 B 1 の記載から公知であり、この場合このゴム材料は、架橋剤ならびに加硫促進剤を含有する。

【 0 0 0 6 】

発明の開示

本発明の課題は、適当な要件プロフィールに適切であり、および製造中の労働医学的要件を満たす、ウィンドワイパ用ワイパゴムを提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明の基礎となる課題は、好ましくは請求項 1 の特徴部を有するウィンドワイパ用ワイパゴムによって解決される。これは、殊にワイパゴムの材料中に少なくとも未加硫の状態硬化剤ならびに硫黄供与体が含有されており、したがって機械的要件プロフィール、即ち高い耐摩耗性ならびに僅かな摩擦係数が清浄化すべき表面上で満たされることに基づく。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明の好ましい実施態様は、従属請求項の記載から明らかである。

【 0 0 0 9 】

即ち、架橋剤としてトリアジンまたはチアジアゾールを使用することは、好ましい。更に、硫黄供与体として、例えばジチオホスフェートおよび / またはカプロラクタムジスルフィドが使用される。記載された化合物は、当該化合物が労働医学的視点から E T U 含有加硫系または T M T D 含有加硫系として取扱いにおいて明らかに有利であるという利点を有する。

【 0 0 1 0 】

更に、ワイパゴムの材料が、少なくとも未加硫の状態付加的に加硫促進剤を、例えばスルフェンアミド、グアニジン、チウラムおよび / またはチアゾールの形で含有することは、利点である。加硫剤、硫黄供与体または加硫促進剤として挙げられた物質の組合せの形での加硫系は、相応する機械的要件に適切であり、および製造中に高められた健康上の危険を孕まないワイパゴムを生じる。

【 0 0 1 1 】

本発明の特に好ましい実施態様によれば、ワイパゴムの材料は、天然ゴムとクロロブレン、ポリイソブレンおよび / または少なくとも部分的にエポキシ化された天然ゴムとの混合物をゴム成分として含有する。この記載されたゴム成分は、架橋剤、加硫促進剤および硫黄供与体からなる既に記載された加硫系で特に有利に加硫中に硬化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、異なるゴム成分を有する 2 つのゴム混合物の動的挙動ならびに相応する同じ 1 つの混合物の動的挙動を一定時間に亘ってプロットした略図であり、この場合それぞれの加硫系は、それぞれの個別のゴム成分の硬化が急速に行なわれるように設計されている。

【図 2】図 2 は、添加された硬化剤の種類に依存してゴム混合物の動的挙動をプロットした略図であり、この場合この硬化剤は、当該の個別のゴム成分の硬化に対して最適化されている。

【図 3】図 3 は、異なるゴム成分を有する 2 つのゴム混合物の動的挙動ならびに同じ 1 つの混合物の動的挙動を本発明の第 1 の実施態様により一定時間に亘ってプロットした略図である。

【図 4】図 4 は、本発明のさらなる実施態様によりゴム混合物の動的挙動をプロットした略図であり、この場合ゴム成分の混合比は、変動された。

【 0 0 1 3 】

次に、図面を参照しながら実施例に基づき本発明について詳説する。

【実施例】

【0014】

実施例

自動車のウィンドワイパのワイパブレードのための本発明によるワイパゴムは、最初に例えば天然ゴム（NR）とポリクロロプレン（CR）、ポリイソプレン（IR）および／または少なくとも部分的にエポキシ化された天然ゴム（ENR）との混合物をゴム成分として含有するゴム材料からなるマトリックスを含む。この場合、エポキシ化された天然ゴムは、例えば15～50質量%、特に15～25質量%のエポキシ化度を有する。

【0015】

クロロプレンの含量は、ワイパゴムのゴム成分の全含量に対して例えば少なくとも20質量%、特に少なくとも25質量%、殊に40質量%である。更に、天然ゴム、ポリイソプレンおよび／またはエポキシ化された天然ゴムの含量は、例えばゴム成分の全含量に対して少なくとも30質量%、特に40質量%、殊に60質量%である。

【0016】

更に、ワイパゴムの材料は、例えば1つ以上の充填剤を含有する。生じるワイパゴムの機械的性質は、充填剤混合物の適した構成によって高度に影響を及ぼされうる。充填剤としては、ファーンেসブラックまたはサーマルブラックと共に所謂白色の充填剤、例えば酸化亜鉛、アルカリ土類金属硫酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩等がこれに該当する。この場合には、例えば充填材含量は、例えばゴム材料中に含有されたゴム成分100質量部に対して20～150質量部、特に20～100質量部、殊に25～70質量部で混和される。

【0017】

ワイパゴム材料の加硫プロセス中にゴム成分の十分な加硫度を保証するために、ワイパゴムの材料は、少なくとも未加硫の状態と相応する架橋剤と硫黄および／または硫黄として機能する物質との組合せ物を含有する。この場合、硫黄供与体としては、加硫の条件下で硫黄を中性またはアニオン性の形でゴム材料中の二硫化物橋の形成のための反応成分として使用される化学物質が含まれる。硫黄供与体として、例えばジチオホスフェート、ベンゾチアゾール、殊にニトロソアミンを遊離しないチウラムならびにカプロラクタムジスルフィドまたはこれらの混合物が適している。硫黄供与体は、ワイパゴムの材料中に少なくとも未加硫状態で、例えばゴム成分の全含量に対して0.01～8質量%、特に0.3～5質量%、殊に0.5～3質量%が含有されている。

【0018】

架橋剤としては、例えばトリアジンまたはチアジアゾール、またはこれらの混合物が使用される。架橋剤は、少なくともワイパゴムの未加硫状態でワイパゴムの材料中に、例えばゴム成分の全含量に対して0.1～8質量%、特に0.3～5質量%、殊に0.5～3質量%が含有されている。

【0019】

更に、機械的疲労能力の損失なしにワイパゴムの急激な加硫を達成させるために、ワイパゴムの材料には、特に加硫促進剤が添加される。この加硫促進剤は、例えばスルフェンアミド、例えばチアゾールスルフェンアミド、グアニジン、チウラム、アルキルチアゾリジンチオンの形またはチアゾールの形で形成されていてよい。この場合、加硫促進剤は、少なくともワイパゴムの未加硫の状態と、例えばワイパゴムの材料中に0.1～8質量%、特に0.3～5質量%、殊に0.5～3質量%が含有されている。

【0020】

更に、所謂二次加硫促進剤は、ワイパゴムの材料に未加硫状態で添加されることができる。この二次加硫促進剤は、加硫プロセスのさらなる目的通りの促進を達成しうる機能を有している。この場合には、二次加硫促進剤として、例えばジチオホスフェート、例えば遷移金属アルキルジチオホスフェートが添加される。この二次加硫促進剤は、ワイパゴムの材料中に少なくとも未加硫状態で、例えばゴム成分の全含量に対して0.01～5質量

10

20

30

40

50

%、特に 0.3 ~ 3 質量% が含有されている。

【 0 0 2 1 】

付加的に、加硫促進剤と共に、金属酸化物、例えば酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛は、ワイパゴムの材料に添加されてよい。この金属酸化物は、活性化を行ない、加硫速度を調節する。

【 0 0 2 2 】

前記のワイパゴムは、有利にウィンドワイパのワイパブレード、殊に可動的用途ならびにドアシーリングに適している。

【 0 0 2 3 】

実施例 1

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

		1	2	3
1 NR		100		60
2 CR			100	40
機械的性質				
ショアー硬度	°SH A	63.0	58.0	55.0
100%弾性率	N/mm ²	2.3	2.1	1.6
引裂き強度	N/mm ²	21.6	13.6	20.4
破断時の伸び	%	523	373	639
引張変形残分	%	22	22	27

【 0 0 2 5 】

加硫反応中の実施例 1 に記載のゴム混合物の動的挙動は、図 1 に一定時間に亘ってのゴム混合物の弾性モーメント S' をプロットした形で示されている。

【 0 0 2 6 】

図 1 には、ゴム成分として単に天然ゴムまたはクロロプレン、ならびに前記ゴム成分の 1 つの加硫に最適な加硫系を含有する 2 つのゴム系の動的挙動が明示されている。この場合、測定曲線 1 2 は、天然ゴム含有ゴム混合物の動的挙動に対応し、測定曲線 1 4 は、クロロプレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

【 0 0 2 7 】

2 つのゴム画分を互いに 60 対 40 の比で混合する場合には、測定曲線 1 6 が生じる。天然ゴムおよびクロロプレンのためのそれぞれ加硫に最適化された系の混合物の使用は、天然ゴムおよびクロロプレンを混合物で含有するゴム系のための最適化された系を生じないことを確認することができる。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【 0 0 2 9 】

10

20

30

【表 1】

		1	2	3	4
1	NR	60	60		
2	CR	40	40	100	100
3	ゴム用素練り促進剤	0.63	0.63	0.63	0.63
4	MgO	1.5	1.5	1.5	1.5
5	オゾン保護剤	0.8	0.8	0.8	0.8
6	加工助剤	2	2	2	2
7	カーボンブラック	27	27	27	27
8	アルキルチアゾリジンチオン		4		4
9	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
10	ZnO	5.5	5.5	5.5	5.5
11	ベンゼンチアゾールスルフェンアミド	1	1	1	1
12	硫黄供与体	2	2	2	2
13	トリアジン	1	1	1	1
14	ジチオホスフェート	2	2	2	2
15	遅延剤	0.5	0.5	0.5	0.5
機械的性質					
ショアー硬度	°SH A	57.0	57.5	54.0	63.5
100%弾性率	N/mm ²	2.2	2.4	1.4	3.0
引裂き強度	N/mm ²	17.8	20.0	16.1	13.8
破断時の伸び	%	746	821	906	562
引張変性残分	%	17.8	21.1	45.0	38.0

10

【 0 0 3 0 】

20

加硫反応中の実施例 2 に記載のゴム混合物の動的挙動は、図 2 に一定時間に亘ってのゴム混合物の弾性モーメント S' をプロットした形で示されている。

【 0 0 3 1 】

図 2 には、ゴム成分として単にクロロプレンを含有する 2 つのゴム系の動的挙動が明示されており、この場合これらのゴム系の 1 つは、アルキルチアゾリジンチオンをクロロプレンの加硫に最適化された加硫促進剤として含有する。この場合、測定曲線 2 2 は、アルキルチアゾリジンチオンなしのクロロプレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応し、測定曲線 2 4 は、アルキルチアゾリジンチオンを有するクロロプレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

【 0 0 3 2 】

30

更に、それぞれ CR および NR の混合物をゴム成分として含有する 2 つのゴム系の動的挙動が明示されており、この場合ゴム系の 1 つは、アルキルチアゾリジンチオンを加硫系として含有する。この場合、測定曲線 2 6 は、アルキルチアゾリジンチオンなしの CR / NR 含有ゴム混合物の動的挙動に対応し、測定曲線 2 8 は、アルキルチアゾリジンチオンを有する CR / NR 含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

【 0 0 3 3 】

アルキルチアゾリジンチオンが加硫中の純粋なクロロプレン材料の動的挙動のみに著しい影響を及ぼすのではなく、天然ゴムとクロロプレンとの混合物の加硫挙動も実際に顕著にはないがポジティブに影響を及ぼすことを確認することができる。しかし、NR / CR 含有ゴム混合物の加硫挙動が導き出される直線的な関連は、明らかには存在しない。

40

【 0 0 3 4 】

更に、専らクロロプレン含有混合物へのアルキルチアゾリジンチオンの添加は、生じるゴム材料の後の機械的挙動に明らかに影響を及ぼす。専ら、クロロプレン含有混合物は、明らかに上昇する 100%弾性率またはショアー硬度を示し、この場合 NR / CR 含有混合物は、僅かな効果を確認することができるにすぎない。

【 0 0 3 5 】

実施例 3

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【 0 0 3 6 】

【表 2】

		1	2	3
1	NR	60	100	
2	CR	40		100
3	ゴム用素練り促進剤	0.63	0.63	0.63
4	MgO	1	1	1
5	オゾン保護剤	0.8	0.8	0.8
6	加工助剤	2	2	2
7	カーボンブラック	27	27	27
8	硫黄	1.5	1.5	1.5
9	ZnO	5.5	5.5	5.5
10	アミン変性脂肪酸	2	2	2
11	ジチオホスフェート	2	2	2
12	ベンゾチアゾール	1	1	1
13	硫黄供与体（ジチオホスフェート）	2	2	2
14	トリアジン	0.5	0.5	0.5
15	遅延剤	1	1	1
機械的性質				
ショアー硬度	°SHA	53.0	49.5	52.0
100%弾性率	N/mm ²	1.7	1.3	1.2
引裂き強度	N/mm ²	19.7	17.5	12.2
破断時の伸び	%	656	572	857
引張変形残分	%	16.4	15.3	>45.3

10

20

【0037】

加硫反応中の実施例3に記載のゴム混合物の動的挙動は、図1に一定時間に亘ってのゴム混合物の弾性モーメント S' をプロットした形で示されている。この場合には、硫黄供与体、硬化剤および加硫促進剤からなる適当な加硫系を使用しながら、30は、単に天然ゴムをゴム成分として含有するゴム混合物の動的挙動を示し、32は、単にクロロプレンをゴム成分として含有するゴム混合物の動的挙動を示し、および34は、天然ゴムとクロロプレンとの混合物をゴム混合物として有するゴム混合物の動的挙動を示す。

【0038】

引張伸び特性を考慮した場合、この実施例でのNRおよびCRの断片（Verschnitt）の相乗効果が明らかになる。即ち、引裂き強度および100%弾性率は、個別の成分CRとNRが単独で使用する場合よりも高い。

30

【0039】

更に、NRとCRとの混合物を含むが、しかし、極めて良好に好適であるゴム混合物の架橋のために、本発明による加硫系は、実際に単にCRまたはNRをゴム成分として含有するゴム混合物の架橋に対してのみ制限されている。

【0040】

実施例4

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【0041】

40

【表 3】

		1	2	3	4
1 NR		70	60	50	40
2 CR		30	40	50	60
3 ゴム用素練り促進剤		0.63	0.63	0.63	0.63
4 MgO		1.5	1.5	1.5	1.5
5 オゾン保護剤		0.8	0.8	0.8	0.8
6 加工助剤		2	2	2	2
7 カーボンブラック		27	27	27	27
8 硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5
9 ZnO		5.5	5.5	5.5	5.5
10 ベンゼンチアゾールスルフェンアミド		1	1	1	1
11 硫黄供与体		2	2	2	2
12 トリアジン		1	1	1	1
13 ジチオホスフェート		2	2	2	2
14 遅延剤		0.5	0.5	0.5	0.5
機械的性質					
ショアー硬度	°SH A	58.0	56.5	58.5	59.5
100%弾性率	N/mm ²	2.2	2.2	2.5	2.6
引裂き強度	N/mm ²	19.9	21.0	18.8	16.4
破断時の伸び	%	733	871	760	653
引張変形残分	%	11.7	12.8	16.1	23.3

10

【0042】

20

加硫反応中の実施例 4 に記載のゴム混合物 1 ~ 4 の動的挙動は、図 4 に一定時間に亘ってのゴム混合物の弾性モーメント S' をプロットした形で示されている。

【0043】

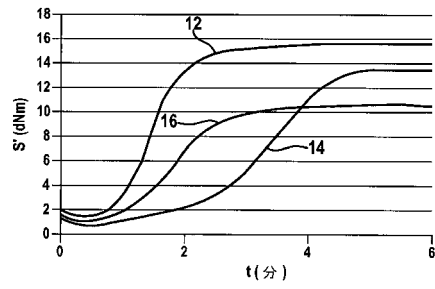
図 4 には、ゴム成分として NR と CR との混合物をゴム成分として含有するゴム混合物の動的挙動が明示されている。この場合、測定曲線 4 2 は、ゴム混合物 1 の動的挙動に対応し、測定曲線 4 4 は、ゴム混合物 2 の動的挙動に対応し、測定曲線 4 6 は、ゴム混合物 3 の動的挙動に対応し、および測定曲線 4 8 は、ゴム混合物 4 の動的挙動に対応する。

【0044】

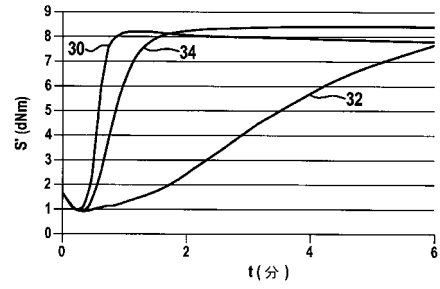
天然ゴムとクロロプレンとの混合比は、加硫反応の硬化動力学に対する明らかな影響を示すことを確認することができる。

30

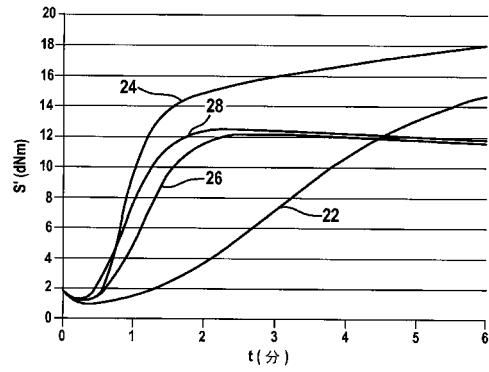
【図 1】



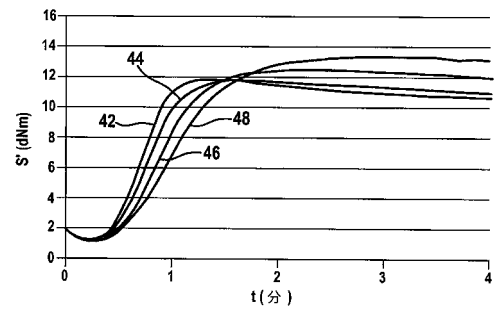
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 J 3/24 (2006.01) C 0 8 J 3/24 C E Q Z

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 エリック ビーターズ

オランダ国 シンペルフェルト シュテンストラート 1

(72)発明者 ライナー ライ

ドイツ連邦共和国 アーヘン プファルツグラ－フェンシュトラ－セ 4 1

(72)発明者 ハラルト クラインクネヒト

ドイツ連邦共和国 アルツァイ エアンスト－ロイターシュトラ－セ 1 2

(72)発明者 ヒルデ パートン

ベルギー国 アウト－ヘファレー（ブランデン） トゥルペンラン 1

審査官 梶本 直樹

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 1 0 2 3 2 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 0 5 2 4 0 7 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 7 6 6 6 2 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 8 7 6 4 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 3 5 5 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 0 S 1 / 3 8

C 0 8 J 3 / 2 4

C 0 8 K 3 / 0 6

C 0 8 K 5 / 3 4 9 2

C 0 8 K 5 / 4 7

C 0 8 L 2 1 / 0 0