

(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 1
B 60 S 1/38 (2006.01)	B 60 S 1/38
C 08 L 21/00 (2006.01)	C 08 L 21/00
C 08 K 5/3492 (2006.01)	C 08 K 5/3492
C 08 K 5/47 (2006.01)	C 08 K 5/47
C 08 K 3/06 (2006.01)	C 08 K 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) 國際出願番号	PCT/EP2008/065322
(87) 國際公開番号	W02009/068434
(87) 國際公開日	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 ポツシュ ゲゼルシヤフト ミツト ペシユレンクテル ハフツング ROBERT BOSCH GMBH ドイツ連邦共和国 シュツットガルト (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】

ポリクロロブレンは、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、ポリイソブ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、ウイ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インドワイパ用ワイパゴムの使用に関する。 30

【0002】

従来技術

ウイ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イ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ィールは、使用されたゴム材料に適当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ある。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、天然ゴムとクロロブ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ブ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(TM TD)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

ている。

【0005】

更に、他の選択可能な方法によるゴム材料は、米国特許第6495625号明細書B1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。

【0006】

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、ウインドワイパ用ワイパゴムを提供することである。

【0007】

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イ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で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。

【0008】

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。

【0009】

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ETU含有加硫系またはTMTD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。

【0010】

更に、ワイパゴムの材料が、少なくとも未加硫の状態で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。

【0011】

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】

【0012】

【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。

【0013】

10

20

30

40

50

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

自動車のウイ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（N R）とポリクロロブレン（C R）、ポリイソブレン（I R）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（E N R）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】

10

クロロブレンの含量は、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、ポリイソブレンおよび／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】

20

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、ファーネス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】

30

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で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ブ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】

40

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、例えばスルフエンアミド、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で、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

50

%、特に0.3~3質量%が含有されている。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

実施例1

10

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【0024】

【表1】

		1	2	3
1 NR		100		60
2 CR			100	40
機械的性質				
ショアーハード度	°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

【0025】

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。

【0026】

図1には、ゴム成分として単に天然ゴムまたはクロロブレン、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12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14は、クロロブレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

20

【0027】

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16が生じる。天然ゴムおよびクロロブ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ブ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。

30

【0028】

実施例2

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【0029】

【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		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				
ショア硬度	°SH A	57.0	57.5	54.0
100%弾性率	N/mm ²	2.2	2.4	1.4
引裂き強度	N/mm ²	17.8	20.0	16.1
破断時の伸び	%	746	821	906
引張変性残分	%	17.8	21.1	45.0
				38.0

【0030】

10

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。

【0031】

20

図2には、ゴム成分として単にクロロブレンを含有する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をクロロブ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22は、アルキルチアゾリジンチオなしのクロロブレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応し、測定曲線24は、アルキルチアゾリジンチオを有するクロロブレン含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

【0032】

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を加硫系として含有する。この場合、測定曲線26は、アルキルチアゾリジンチオなしのCR/NR含有ゴム混合物の動的挙動に対応し、測定曲線28は、アルキルチアゾリジンチオを有するCR/NR含有ゴム混合物の動的挙動に対応する。

【0033】

40

アルキルチアゾリジンチオが加硫中の純粋なクロロブ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、天然ゴムとクロロブレンとの混合物の加硫挙動も実際に顕著にで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。

【0034】

更に、専らクロロブレン含有混合物へのアルキルチアゾリジンチオの添加は、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、クロロブレン含有混合物は、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。

【0035】

実施例3

次の組成のゴム混合物を加硫反応に掛ける。

【0036】

【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			
ショナー硬度	°SHA	53.0	49.5
100%弾性率	N/mm²	1.7	1.3
引裂き強度	N/mm²	19.7	17.5
破断時の伸び	%	656	572
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、単にクロロプロ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ロ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が単独で使用される場合よりも高い。

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				
ショア一硬度	°SHA	58.0	56.5	58.5
100%弾性率	N/mm ²	2.2	2.2	2.5
引裂き強度	N/mm ²	19.9	21.0	18.8
破断時の伸び	%	733	871	760
引張変形残分	%	11.7	12.8	16.1
				23.3

【0042】

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42は、ゴム混合物1の動的挙動に対応し、測定曲線44は、ゴム混合物2の動的挙動に対応し、測定曲線46は、ゴム混合物3の動的挙動に対応し、および測定曲線48は、ゴム混合物4の動的挙動に対応する。

【0044】

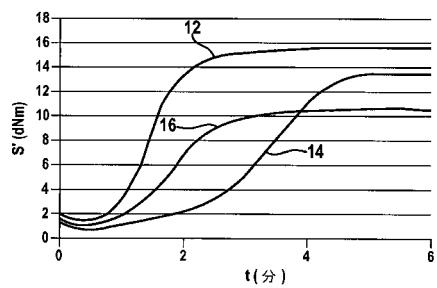
天然ゴムとクロロブレンとの混合比は、加硫反応の硬化動力学に対する明らかな影響を示すことを確認することができる。

10

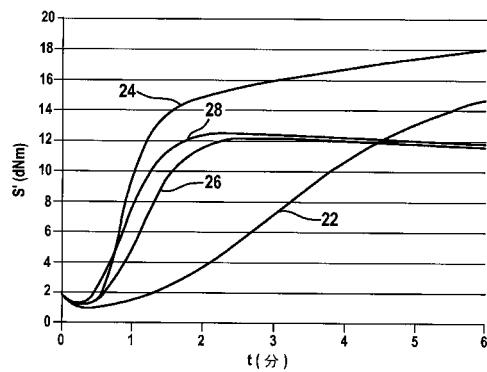
20

30

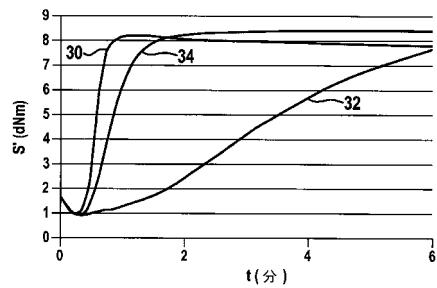
【図1】



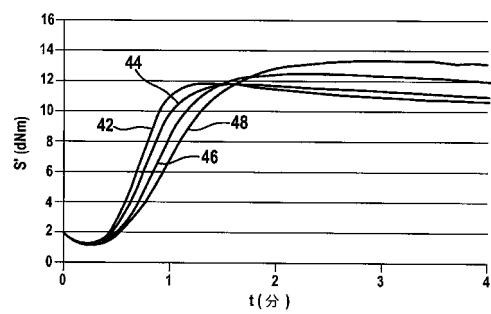
【図2】



【図3】



【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 ピータース
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 プファルツグラーフェンシュトラーセ 41
(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-ロイターシュトラーセ 12
(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) トゥルベンラーン 1

審査官 梶本 直樹

(56)参考文献 特開昭63-110232(JP,A)
特開2006-052407(JP,A)
特開2006-176662(JP,A)
特開昭63-287645(JP,A)
特開平11-335566(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB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