

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-110093

(P2017-110093A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int. Cl.		F 1		テーマコード (参考)	
C 0 8 L	9/00	(2006.01)	C 0 8 L	9/00	3 J 0 4 8
C 0 8 K	3/22	(2006.01)	C 0 8 K	3/22	4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/3415	(2006.01)	C 0 8 K	5/3415	
C 0 8 K	3/06	(2006.01)	C 0 8 K	3/06	
F 1 6 F	15/08	(2006.01)	F 1 6 F	15/08	D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)					

(21) 出願番号	特願2015-245114 (P2015-245114)	(71) 出願人	000003148
(22) 出願日	平成27年12月16日 (2015.12.16)		東洋ゴム工業株式会社
			大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号
		(74) 代理人	110000729
			特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	大石 晃
			大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内
		F ターム (参考)	3J048 AA01 BA01 EA01
			4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081
			AC121 BB181 DA048 DE106 EU027
			FD020 FD030 FD148 FD150 FD156
			FD157 GN00

(54) 【発明の名称】 防振ゴム用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】動倍率の低減と耐熱性の向上とが両立可能な防振ゴム用ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】少なくとも 1 種類以上のジエン系ゴムを含むゴム成分、複合亜鉛華およびビスマレイミド化合物を含有する防振ゴム用ゴム組成物。ゴム成分 1 0 0 重量部に対し、複合亜鉛華を 2 ~ 4 0 重量部およびビスマレイミド化合物を 0 . 5 ~ 5 重量部含有することが好ましく、さらに硫黄を含有し、その含有量が 0 . 0 5 ~ 1 重量部であることが特に好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 種類以上のジエン系ゴムを含むゴム成分、複合亜鉛華およびビスマレイミド化合物を含有することを特徴とする防振ゴム用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ゴム成分 100 重量部に対し、前記複合亜鉛華を 2 ~ 40 重量部および前記ビスマレイミド化合物を 0.5 ~ 5 重量部含有する請求項 1 に記載の防振ゴム用ゴム組成物。

【請求項 3】

さらに硫黄を含有する請求項 1 または 2 に記載の防振ゴム用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ゴム成分 100 重量部に対し、硫黄を 0.05 ~ 1 重量部含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の防振ゴム用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、防振ゴム用ゴム組成物に関し、特に自動車用エンジンマウントなどの防振部材として好適に用いることができる防振ゴム用ゴム組成物およびこれを用いた防振ゴムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来から天然ゴムに補強材としてのカーボンブラックを配合したものが防振ゴムとして使用されている。近年の市場においては、防振ゴム、特に自動車用防振ゴムとして、動倍率（動的パネ定数 / 静的パネ定数）の低減が要求されている。

【0003】

防振ゴムの低動倍率化を図るためには、天然ゴム中のカーボンブラックの分散性を高めることが重要となる。従来は、カーボンブラックとして大粒径のものを使用することで、天然ゴム中のカーボンブラックの分散性を高める方法が採用されてきたが、この方法では防振ゴムの耐久性が損なわれる傾向があった。

【0004】

ところで、一般にゴム組成物においては、硫黄を含む加硫剤と併用して、加硫時間の短縮、加硫温度の低下、加硫剤の減量を目的として加硫促進剤が配合される。かかる加硫促進剤を活性化し、促進効果をさらに高めるものとして、酸化亜鉛（亜鉛華）を代表とする金属酸化物が挙げられる。下記特許文献 1 では、天然ゴム 100 重量部に対し、微粒子化された亜鉛華を特定量配合したゴム組成物を加硫することにより、動倍率が低減された防振ゴムが得られる点が記載されている。しかしながら、本発明者が鋭意検討した結果、防振ゴムの低動倍率化の観点から、かかる特許文献に記載の技術において、さらなる改良の余地があることが判明した。

【0005】

また、特に自動車用途で用いられる防振ゴムには、動倍率の低減とともに耐熱性の向上が強く求められる場合がある。下記特許文献 2 では、ゴム組成物中にジエン系ゴム成分 100 重量部に対し、複合亜鉛華を 3 ~ 50 重量部配合することにより、防振ゴムの動倍率を低減する技術が開示されている。ただし、本発明者が鋭意検討した結果、防振ゴムの耐熱性向上の観点から、さらなる改良の余地があることが判明した。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特開 2006 - 193621 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 77050 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、動倍率の低減と耐熱性の向上とが両立可能な防振ゴム用ゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、金属酸化物とビスマレイミド化合物との組み合わせについて鋭意検討した。その結果、ジエン系ゴムに対し、複合亜鉛華とビスマレイミド化合物とを組み合わせることで、動倍率が著しく低減され、かつ耐熱性に優れた防振ゴムが得られることを見出した。本発明は、上記の検討の結果なされたものであり、下記の如き構成により上述の目的を達成するものである。

10

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物は、少なくとも１種類以上のジエン系ゴムを含むゴム成分、複合亜鉛華およびビスマレイミド化合物を含有することを特徴とする。本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物では、ジエン系ゴムに対し、複合亜鉛華とビスマレイミド化合物とを組み合わせることで、これを原料として製造される防振ゴムの動倍率を著しく低減し、かつ耐熱性を特に向上することができる。製造される防振ゴムの動倍率の低減と耐熱性の向上とをさらにバランス良く達成するためには、前記ゴム成分１００重量部に対し、前記複合亜鉛華を２～４０重量部および前記ビスマレイミド化合物を０．５～５重量部含有することが好ましい。

【 0 0 1 0 】

20

上記防振ゴム用ゴム組成物において、さらに硫黄を含有することが好ましく、前記ゴム成分１００重量部に対し、硫黄を０．０５～１重量部含有することがより好ましい。ジエン系ゴムに対し、複合亜鉛華とビスマレイミド化合物と硫黄とを組み合わせることで、特にこの３者の配合比率を特定の配合比とした場合に、製造される防振ゴムの動倍率の低減と耐熱性の向上とを特にバランス良く達成することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物は、少なくとも１種類以上のジエン系ゴムを含むゴム成分、複合亜鉛華およびビスマレイミド化合物を含有することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

30

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物は、ゴム成分としてジエン系ゴムを少なくとも１種、好ましくは主成分として含有する。本発明において、「主成分として」とは、ゴム成分としてジエン系ゴムを５０重量部以上含有することを意味し、ゴム成分としてジエン系ゴムを８０重量部以上含有することが好ましく、ゴム成分としてジエン系ゴムを９５重量部含有することがより好ましい。ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（NR）；イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、およびアクリルニトリルブタジエンゴム（NBR）などのジエン系合成ゴム；臭素化ブチルゴム（BR-IIR）など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、およびクロロスルホン化ポリエチレンなどを含めた合成ゴム類などが挙げられる。

40

【 0 0 1 3 】

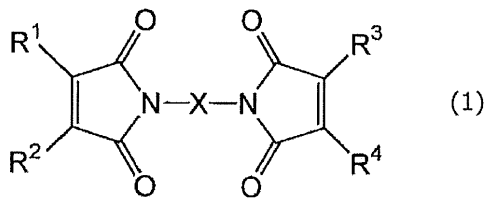
本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物では、複合亜鉛華を含有し、好ましくはゴム成分１００重量部に対し、２～４０重量部、さらに好ましくは３～３０重量部含有する。複合亜鉛華は、ゴム中へのキャリアーとしてのcoreに、 CaCO_3 、 Ca(OH)_2 、 CaSO_4 、 ZnO 、 MgO 、 Mg(OH)_2 、 MgCO_3 などを有し、そのcoreの表面に一般の亜鉛華よりもさらに活性度の高い亜鉛華を被覆した構造を有する。かかるcoreの大きさと亜鉛華の被覆層の厚み比率などは任意に設定可能である。かかる複合亜鉛華としては市販品も好適に使用可能であり、例えば井上石灰工業社製のMETA-ZLシリーズ（META-ZL40、L50、L60）などが例示される。

【 0 0 1 4 】

50

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物は、複合亜鉛華とともにビスマレイミド化合物を含有する。特に、ビスマレイミド化合物として、下記一般式(1)：

【化1】



10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 X は、2価の有機基を示す。)で表されるビスマレイミド化合物を好適に使用することができる。本発明において使用できるビスマレイミド化合物の具体例としては、例えば、 N, N' - M -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、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンなどが挙げられる。複合亜鉛華とともに配合するビスマレイミド化合物の含有量は、防振ゴム組成物中、ゴム成分100重量部に対し、0.5~5重量部であることが好ましく、0.6~4重量部であることが好ましい。

20

【0015】

本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物では、硫黄系加硫剤を含有することが好ましい。かかる硫黄系加硫剤としての硫黄は通常のゴム用硫黄であればよく、例えば粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などを用いることができる。本発明に係る防振ゴム用ゴム組成物における硫黄の含有量は、ゴム成分100重量部に対して0.5~3重量部であることが好ましく、製造される防振ゴムの耐熱性を考慮した場合、0.05~1重量部であることが特に好ましい。

【0016】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、上記ゴム成分、複合亜鉛華、ビスマレイミド化合物、硫黄系加硫剤と共に、加硫促進剤、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸、加硫促進助剤、加硫遅延剤、老化防止剤、ワックスやオイルなどの軟化剤、加工助剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤を、本発明の効果を損なわない範囲において適宜配合し用いることができる。

30

【0017】

カーボンブラックとしては、例えばSAF、ISAF、HAF、FEF、GPFなどが用いられる。カーボンブラックは、加硫後のゴムの硬度、補強性、低発熱性などのゴム特性を調整し得る範囲で使用することができる。カーボンブラックの配合量はゴム成分100重量部に対して、20~120重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは30~100重量部であり、さらに好ましくは30~60重量部である。この配合量が20重量部未満では、カーボンブラックの補強効果が十分に得られず、120重量部を超えると、発熱性、ゴム混合性および加工時の作業性などが悪化する。

40

【0018】

加硫促進剤としては、ゴム加硫用として通常用いられる、スルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などの加硫促進剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。

【0019】

老化防止剤としては、ゴム用として通常用いられる、芳香族アミン系老化防止剤、アミン-ケトン系老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビスフェノール系老化防止剤、ポリフェノール系老化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、チオウレア系老化防

50

止剤などの老化防止剤を単独、または適宜混合して使用しても良い。

【 0 0 2 0 】

本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、上記ゴム成分、複合亜鉛華、ビスマレイミド化合物、硫黄系加硫剤、必要に応じて、カーボンブラック、ステアリン酸、加硫促進剤、老化防止剤、ワックスなどを、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの通常のゴム工業において使用される混練機を用いて混練することにより得られる。

【 0 0 2 1 】

また、上記各成分の配合方法は特に限定されず、硫黄系加硫剤、および加硫促進剤などの加硫系成分以外の配合成分を予め混練してマスターバッチとし、残りの成分を添加してさらに混練する方法、各成分を任意の順序で添加し混練する方法、全成分を同時に添加して混練する方法などのいずれでもよい。

10

【 0 0 2 2 】

上記各成分を混練し、成形加工した後、加硫を行うことで、低動倍率である防振ゴムを製造することができる。かかる防振ゴムは、エンジンマウント、トーションダンパー、ボディマウント、メンバーマウント、ストラットマウント、マフラーマウントなどの自動車用防振ゴムを始めとして、鉄道車両用防振ゴム、産業機械用防振ゴムに好適に用いることができ、特にエンジンマウントなどの低動倍率および耐熱性を必要とする自動車用防振ゴムの構成部材として有用である。

【 実施例 】

【 0 0 2 3 】

20

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

【 0 0 2 4 】

(ゴム組成物の調製)

ゴム成分 100 重量部に対して、表 1 の配合処方に従い、実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 2 のゴム組成物を配合し、通常のバンバリーミキサーを用いて混練し、ゴム組成物を調整した。表 1 に記載の各配合剤を以下に示す。

【 0 0 2 5 】

a) ゴム成分

天然ゴム (NR) 「RSS # 3」

イソプレングム (IR) 「IR 2200」(JSR 社製)

30

ブタジエングム (BR) 「BR 01」(JSR 社製)

スチレンブタジエングム (SBR) 「Nipol NS 116R」(日本ゼオン社製)

b) 複合亜鉛華 「META - Z L 60」(井上石灰工業社製)

酸化亜鉛 「3号 ZnO」(三井金属鉱業社製)

c) ステアリン酸 (日油社製)

d) カーボンブラック 「シースト SO」(東海カーボン社製)

e) 老化防止剤 「ノクラック 6C」(大内新興化学社製)

f) アロマオイル 「プロセス X - 140」(ジャパンエナジー社製)

g) 硫黄 5% オイル処理硫黄

40

h) 加硫促進剤

(A) スルフェンアミド系加硫促進剤 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 「ノクセラー CZ」、大内新興化学工業社製

(B) チウラム化合物 テトラメチルチウラムモノスルフィド 「ノクセラー TT」、大内新興化学工業社製

i) ビスマレイミド化合物

(A) 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド 「BMI - HS」(ケイ・アイ化成社製)

(B) N, N' - フェニレンビスマレイミド 「バルノック PM - P」(大内新興化学工業社製)

50

【 0 0 2 6 】

(評価)

評価は、各ゴム組成物を所定の金型を使用して、170 で20分間加熱、加硫して得られたゴムについて行った。

【 0 0 2 7 】

< 動倍率 >

(静的バネ定数 (K_s))

各ゴム組成物を加硫しつつプレス成形して、円柱形状 (直径 50 mm、高さ 25 mm) の加硫ゴムサンプルを作製した後、かかる加硫ゴムサンプルの上下面に対し、円柱状金具 (直径 60 mm、厚み 6 mm) の一対を、接着剤を使用して接着することによりテストピースを作製した。作製したテストピースを円柱軸方向に2回、7 mm圧縮させた後、歪が復元する際の荷重たわみ曲線から、1.5 mmおよび3.5 mmのたわみ荷重を測定し、これらの値から静的バネ定数 (K_s) (N / mm) を算出した。

10

(動的バネ定数 (K_d))

静的バネ定数 (K_s) を測定する際に使用したテストピースを円柱軸方向に2.5 mm圧縮し、この2.5 mm圧縮した位置を中心として、下方から100 Hzの周波数で振幅0.05 mmの定変位調和圧縮振動を与え、上方のロードセルにて動的加重を検出し、JIS - K 6394に準拠して動的バネ定数 (K_d) (N / mm) を算出した。

(動倍率 : K_d / K_s)

動倍率は、以下の式より算出した。

20

(動倍率) = (動的バネ定数 (K_d)) / (静的バネ定数 (K_s))

算出した動的バネ定数と静的バネ定数とに基づき、動倍率を算出した。なお、動倍率の目標値を2.0以下と設定し、この目標値を達成する場合を○、達成できない場合を×で評価した。評価結果を表1に示す。

【 0 0 2 8 】

< 耐熱性 >

JIS 3号ダンベルを使用して作製したサンプルを100 のオープン中に72時間放置して老化させ、取り出して室温に冷却後、JIS K 6251に基づき破断時伸び (E_B (%)) を測定し、熱老化前の破断伸びに対する保持率 (%) を算出した。保持率が大きいほど、耐熱性に優れることを意味する。なお、保持率の目標値を70 (%) 以上と設定し、この目標値を達成する場合を○、達成できない場合を×で評価した。評価結果を表1に示す。

30

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	比較例1	比較例2	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	実施例11	実施例12	実施例13
配 合	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	アロマオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤A	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	NR	80	80	80	80	80	80	80	100	80	80	100	80	80	80
	IR											100	80		
	BR	20	20	20	20	20	20	20			10		20	20	20
	SBR									20	10				
評 価	酸化亜鉛	10	10												
	複合亜鉛華			10	10	3	30	10	10	10	10	10	10	10	10
	ビスマレイミド化合物A		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ビスマレイミド化合物B							1							
	硫黄	1.5	1.5	1.5	0.1	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0.5
	Kd/Ks	1.87	1.90	1.73	1.98	1.55	1.68	1.74	1.81	1.88	1.86	1.80	1.89	1.83	1.91
	目標値 < 2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性 (%)	63	68	78	92	71	74	80	75	79	76	77	78	77	84	88
	目標値 > 70	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40