

(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2007-154014

(P2007-154014A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 23/16</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/16	4J002
<b>CO8L 23/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/14	
<b>CO8L 15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 15/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-350270 (P2005-350270)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成17年12月5日 (2005.12.5)	(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
		(74) 代理人	100089347 弁理士 木川 幸治
		(74) 代理人	100098213 弁理士 樋口 武
		(72) 発明者	樋口 元治 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 貴久 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物、架橋ゴム、及びゴム成形品

## (57) 【要約】

【課題】加工性に優れたゴム組成物を提供する。

【解決手段】(A) 極限粘度 [ ] が 4.0 dl / g 以上であり、[ ] / [ ]<sub>blank</sub> で表される分岐指数 (g) が 0.70 以上である、エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、(B) 水添ジエン系重合体と、を含有するゴム組成物である (但し、[ ] は、デカリンを用いて測定温度 135 で J I S K 7 3 6 7 - 3 に準拠して測定して求めた極限粘度であり、[ ]<sub>blank</sub> は、その極限粘度 [ ] のエチレン・ - オレフィン共重合体又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体と同一重量平均分子量 (標準ポリスチレンを用いた G P C 法により求めた) を有し、且つエチレン含量が 70 モル% の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である)。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 極限粘度 [ ] が  $4.0 \text{ dl/g}$  以上であり、[ ] / [ ]<sub>blank</sub> で表される分岐指数 (g) が  $0.70$  以上である、エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、

(B) 水添ジエン系重合体と、

を含有するゴム組成物。

(但し、[ ] は、デカリンを用いて測定温度  $135$  で JIS K 7367-3 に準拠して測定して求めた極限粘度であり、[ ]<sub>blank</sub> は、その極限粘度 [ ] のエチレン・ - オレフィン共重合体又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体と同一重量平均分子量 (標準ポリスチレンを用いた GPC 法により求めた) を有し、且つエチレン含量が  $70$  モル% の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である)

10

## 【請求項 2】

前記 (A) エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体の合計の含有量と、

前記 (B) 水添ジエン系重合体の含有量の質量比が、

(A) / (B) =  $30 / 70 \sim 99 / 1$  である請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 3】

前記 (A) エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体が、

20

その GPC クロマトグラムにおいて、分子量  $1 \times 10^5$  未満の低分子量領域の面積割合が  $4\%$  以下となる共重合体である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

前記 (B) 水添ジエン系重合体が、水添スチレン・ブタジエンゴム、水添ブタジエンゴム、水添アクリロニトリルゴム、水添エチレン・ - オレフィン・ジエン系共重合ゴム、水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン・ブタジエン・イソプレンブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

## 【請求項 5】

前記 (B) 水添ジエン系重合体が、その分子鎖中に官能基を有する変性共重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

30

## 【請求項 6】

前記官能基が、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基、及びハロゲンからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 5 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 7】

前記 (A) エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、前記 (B) 水添ジエン系重合体の合計  $100$  質量部に対して、

(C) フィラーを  $1 \sim 100$  質量部更に含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

40

## 【請求項 8】

前記 (C) フィラーが、シリカ、カーボンブラック、ガラスファイバー、マイカ、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、クレイ、硫酸バリウム、ガラスフレーク、及びフッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 7 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のゴム組成物を、架橋剤で架橋して得られた架橋ゴム。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の架橋ゴムからなるゴム成形品。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゴム組成物、架橋ゴム、及びゴム成形品に関し、更に詳しくは、加工性に優れたゴム組成物、並びにそれを用いて得られる架橋ゴム、及びゴム成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・共役ジエン共重合ゴムやエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムは、自動車用ゴム材料、建材用ゴム材料、ゴムベルト・ゴムローラー材、防振用ゴム材、熱可塑性エラストマー改質材、チューブ、ホース、一般ゴム製品などの幅広い用途に用いられている。

10

## 【0003】

一方、自動車用に用いられる防振ゴムとして、改良されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合ゴムの加硫物が種々提案されている（特許文献1～3参照）。

## 【0004】

例えば、特許文献1には、ロール加工性に優れ、且つ加硫後には耐疲労性が良好であるゴム組成物を提供することを目的として、70℃のキシレン中で測定した極限粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕が3 dl/g以上であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体からなる高分子量共重合体と、70℃のキシレン中で測定した極限粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕が0.7～1 dl/gであるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体からなる低分子量共重合体とを含有し、バイモーダルな分子量分布を有するゴム組成物が開示されている。

20

## 【0005】

特許文献2には、優れた耐熱老化性を有し、且つ耐動的疲労性と耐へたり性が共に有利に高められ得る耐熱防振ゴム用ゴム組成物を提供することを目的とし、ポリマー分子量が20万以上、ポリマー粘度（ $ML_{1+4}$ ：121）が120以上のエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体を用い、パーオキサイド並びにコエージェント（架橋助剤）を配合した耐熱防振ゴム用ゴム組成物が開示されている。

## 【0006】

特許文献3には、耐久性及び耐動的疲労性が改良された加硫ゴムを提供することを目的として、70℃のキシレン中で測定した極限粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕が3 dl/g以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムに、二重結合の70%以上を水素添加した液状ジエン系ポリマーを含有する加硫ゴムが開示されている。

30

## 【0007】

更に、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムに対して、官能基含有（共）重合体を金属成分で架橋した架橋物を配合したゴム組成物（例えば、特許文献4参照）や、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムに対して、官能基含有（共）重合体、及びシリカ系フィラーを配合したゴム組成物（例えば、特許文献5参照）等が開示されている。しかしながら、これらのゴム組成物を用いて作製したゴム成形品であっても、その防振性や耐熱性については更なる改良の余地があるといえる。また、これらのゴム組成物については、加工性が必ずしも十分とはいえない場合もあり、更なる改善を図る必要性がある。

40

【特許文献1】特開平7-173336号公報

【特許文献2】特開平7-268147号公報

【特許文献3】実開平7-292177号公報

【特許文献4】特開2004-67831号公報

【特許文献5】特開2004-83622号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、加工性に優れたゴム組成物、及びこのゴム組成物を用いて得られる架橋

50

ゴム、ゴム成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、分子量が高く、且つ分岐の少ないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体及び/又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と、水添ジエン系重合体をブレンドすることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明によれば、以下に示すゴム組成物、架橋ゴム、及びゴム成形品が提供される。

10

【0011】

[1] (A) 極限粘度 [ ] が  $4.0 \text{ dl/g}$  以上であり、[ ] / [ ]<sub>blank</sub> で表される分岐指数 (g) が  $0.70$  以上である、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体及び/又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、(B) 水添ジエン系重合体と、を含有するゴム組成物。

(但し、[ ] は、デカリンを用いて測定温度  $135$  で JIS K 7367-3 に準拠して測定して求めた極限粘度であり、[ ]<sub>blank</sub> は、その極限粘度 [ ] のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体と同一重量平均分子量 (標準ポリスチレンを用いた GPC 法により求めた) を有し、且つエチレン含量が  $70$  モル% の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である)

20

【0012】

[2] 前記 (A) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体及び/又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の合計の含有量と、前記 (B) 水添ジエン系重合体の含有量の質量比が、(A) / (B) =  $30/70 \sim 99/1$  である前記 [1] に記載のゴム組成物。

【0013】

[3] 前記 (A) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体及び/又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体が、その GPC クロマトグラムにおいて、分子量  $1 \times 10^5$  未満の低分子量領域の面積割合が  $4\%$  以下となる共重合体である前記 [1] 又は [2] に記載のゴム組成物。

30

【0014】

[4] 前記 (B) 水添ジエン系重合体が、水添スチレン・ブタジエンゴム、水添ブタジエンゴム、水添アクリロニトリルゴム、水添エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合ゴム、水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン・ブタジエン・イソプレノブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも一種である前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のゴム組成物。

【0015】

[5] 前記 (B) 水添ジエン系重合体が、その分子鎖中に官能基を有する変性共重合体である前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のゴム組成物。

【0016】

[6] 前記官能基が、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基、及びハロゲンからなる群より選択される少なくとも一種である前記 [5] に記載のゴム組成物。

40

【0017】

[7] 前記 (A) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体及び/又はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体と、前記 (B) 水添ジエン系重合体の合計  $100$  質量部に対して、(C) フィラーを  $1 \sim 100$  質量部更に含有する前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のゴム組成物。

【0018】

[8] 前記 (C) フィラーが、シリカ、カーボンブラック、ガラスファイバー、マイカ

50

、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、クレー、硫酸バリウム、ガラスフレーク、及びフッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも一種である前記 [ 7 ] に記載のゴム組成物。

【 0 0 1 9 】

[ 9 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のゴム組成物を、架橋剤で架橋して得られた架橋ゴム。

【 0 0 2 0 】

[ 1 0 ] 前記 [ 9 ] に記載の架橋ゴムからなるゴム成形品。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明のゴム組成物は、優れた加工性を有するものである。また、本発明の架橋ゴムは、優れた加工性を有するものであり、防振性、耐熱性等の諸特性に優れたゴム成形品を製作し得るものである。

10

【 0 0 2 2 】

本発明のゴム成形品は、防振性、耐熱性等の優れた諸特性を発揮し得るものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

20

【 0 0 2 4 】

#### 1. ゴム組成物

本発明のゴム組成物の一実施形態は、( A ) 極限粘度 [ ] が 4 . 0 d l / g 以上であり、[ ] / [ ]<sub>blank</sub> で表される分岐指数 ( g ) が 0 . 7 0 以上である、( A 1 ) エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又は ( A 2 ) エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体 ( 以下、単に「 ( A ) 成分」ともいう ) と、( B ) 水添ジエン系重合体 ( 以下、単に「 ( B ) 成分」ともいう ) と、を含有するゴム組成物である。以下、その詳細について説明する。

【 0 0 2 5 】

( ( A ) エチレン・ - オレフィン共重合体及び / 又はエチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体 )

30

本実施形態のゴム組成物に含有される ( A ) 成分は、( A 1 ) エチレン・ - オレフィン共重合体 ( 以下、単に「 ( A 1 ) 成分」ともいう )、及び / 又は ( A 2 ) エチレン・ - オレフィン・非共役ポリエン共重合体 ( 以下、単に「 ( A 2 ) 成分」ともいう ) である。

【 0 0 2 6 】

本明細書にいう「極限粘度 [ ]」は、デカリンを用いて測定温度 1 3 5 ° C で J I S K 7 3 6 7 - 3 に準拠して測定して求めた極限粘度である。また、本明細書にいう「分岐指数 ( g )」は [ ] / [ ]<sub>blank</sub> で表される値であり、[ ] は、上述した極限粘度である。[ ]<sub>blank</sub> は、[ ] を測定したエチレン・ - オレフィン共重合体又はエチレン・ - オレフィン・非共役ジエン共重合体と同一重量平均分子量 ( G P C 法による標準ポリスチレン換算分子量 ) を有し、且つエチレン含量が 7 0 モル % の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である。なお、G P C 測定法は、温度 1 3 5 ° C、0 - ジクロロベンゼン溶媒、流速 1 m l / m i n、という条件で測定して求めた値である。

40

【 0 0 2 7 】

極限粘度 [ ] は、通常分子量に対応して大きくなるが、同じ分子量の重合体を比較すると直鎖状の重合体が最も大きい [ ] を示し、重合体が分岐しているほど [ ] が小さくなる。従って、同一重量平均分子量の直鎖状の共重合体の極限粘度 [ ]<sub>blank</sub> に対する [ ] の比 ( [ ] / [ ]<sub>blank</sub> ) は、最大で 1 であり、分岐度 0、即ち直鎖状の共

50

重合体であることを示し、この比（ $[ ] / [ ]_{\text{blank}}$ ）が小さいほど、共重合体の分岐度が大きいことを示す。

【0028】

(A)成分の $[ ]$ は $4.0 \text{ dl/g}$ 以上であり、且つ分岐指数( $g$ )は $0.70$ 以上である、即ち、分子量が高く、且つ分岐が少ないことにより、(A)成分を含む本実施形態のゴム組成物を架橋すると、耐熱性及び防振特性のバランスに優れた架橋ゴムとすることができる。

【0029】

(A)成分の $[ ]$ は、強度及び静動比改良という観点から $4.0 \text{ dl/g}$ 以上、好ましくは $4.5 \text{ dl/g}$ 以上、更に好ましくは $5.0 \text{ dl/g}$ 以上である。一方、(A)成分の $[ ]$ が大きすぎる、即ち、分子量が高すぎると、共重合体の製造や加工が困難となる。従って、(A)成分の $[ ]$ は、 $11 \text{ dl/g}$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ dl/g}$ 以下であることが更に好ましい。

10

【0030】

(A)成分の分岐指数( $g$ )は、静動比改良という観点から $0.70$ 以上、好ましくは $0.75$ 以上、更に好ましくは $0.80$ 以上である。なお、(A)成分の分岐指数( $g$ )の上限は、上述のように1である。

【0031】

(A)成分の低分子量成分は、極めて少ないことが好ましい。具体的には、(A)成分のGPCクロマトグラムにおいて、分子量 $1 \times 10^5$ 未満の低分子量領域の(A)成分全体に対する面積割合は、4%以下であることが好ましく、3%以下であることが更に好ましい。即ち、GPC測定により得られる(A)成分の分子量分布を示すクロマトグラムにおいて、(A)成分全体の分子量分布曲線の積分値(クロマトグラム上の(A)成分全体のピーク面積に相当)に対する分子量 $1 \times 10^5$ 未満の部分(低分子量領域)の積分値(クロマトグラム上の分子量 $1 \times 10^5$ 未満の部分の面積に相当)の割合が、4%以下であることが好ましく、3%以下であることが更に好ましい。この低分子量領域の割合が5%超、即ち、低分子量成分が多くなり過ぎると、静動比が大きくなり、防振特性が低下する傾向にある。

20

【0032】

(A)成分の重量平均分子量( $M_w$ )は、80万~300万であることが好ましく、100万~200万であることが更に好ましい。また、(A)成分の数平均分子量( $M_n$ )は、30万~120万であることが好ましく、40万~100万であることが更に好ましい。分子量分布を示すQ値( $M_w/M_n$ )は、 $1.7 \sim 3.5$ であることが好ましく、 $1.7 \sim 3.0$ であることが更に好ましい。

30

【0033】

((A1)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体)

(A)成分として用いられる(A1)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体における $\alpha$ -オレフィンは、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンであることが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンの好適例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。なかでも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレンが更に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。エチレン成分含量は、全単量体成分中、50~80質量%であることが好ましく、54~75質量%であることが更に好ましい。エチレン成分含量が上記範囲内にあることにより、良好な防振性を示す。エチレン成分含量が80質量%超であると、温度依存性が悪化する傾向にある。一方、エチレン成分含量が50質量%未満であると、強度及び耐熱性の悪化、共重合ゴムの生産性の低下、コストアップ等の不具合が生じ易くなる傾向にある。

40

【0034】

((A2)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体)

(A)成分として用いられる(A2)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重

50

合体における - オレフィンとしては、上述のエチレン・ - オレフィン共重合体における - オレフィンと同様のものを挙げる事ができ、同様のものが好ましい。エチレン成分含量は、全単量体成分中に、50～80質量%であることが好ましく、特に好ましくは54～75質量%である。エチレン成分含量が上記範囲内にあることにより、加硫ゴムのゴムの性質及び低温特性が適切なものとなる傾向にある。エチレン成分含量が80質量%超であると、加硫ゴムの低温における圧縮永久歪が悪化する傾向にある。一方、エチレン成分含量が50質量%未満であると、共重合ゴムの生産性の低下、コストアップ等の不具合が生じ易くなる傾向にある。

#### 【0035】

(A2)成分における非共役ポリエンとしては、例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,4-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエン等の環状ポリエン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、5,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン等の炭素数が6～15の内部不飽和結合を有する鎖状ポリエン；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエン等の、 - ジエンを挙げる事ができる。なかでも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエンが好ましく、5-エチリデン-2-ノルボルネンが更に好ましい。これら非共役ポリエンは、一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0036】

非共役ポリエンは、共重合体のヨウ素価が、好ましくは0～40、更に好ましくは0～30の範囲となるように、共重合体中に含まれていることが好ましい。このヨウ素価は、非共役ポリエン成分の含有量の目安である。ヨウ素価が40超であると、混練の際、ゲル化を起こし易くなる傾向にあり、押し出し等の成形工程において、ブツ発生（表面がスムーズでなく凸部分が観察される状態）等のトラブルが発生し易くなる傾向にある。

#### 【0037】

((A)成分の製造方法)

(A)成分は、気相重合法、溶液重合法、スラリー重合法等の方法により製造することができる。これらの重合方法は、バッチ式でも連続式でも実施することができる。溶液重合法、又はスラリー重合法においては、反応媒体として、通常、不活性炭化水素が使用される。このような不活性炭化水素溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等を挙げる事ができる。これらの不活性炭化水素溶媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。また、原料モノマーを炭化水素溶媒として利用することもできる。

#### 【0038】

(A)成分を製造する際に用いられる重合触媒としては、例えば、V、Ti、Zr、及びHfから選択される遷移金属の化合物と、有機金属化合物とからなるオレフィン重合触媒を挙げる事ができる。なお、上記遷移金属の化合物、及び有機金属化合物は、それぞ

れ一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。このようなオレフィン重合触媒の特に好ましい例としては、メタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物若しくはメタロセン化合物と反応してイオン性錯体を形成するイオン性化合物とからなるメタロセン系触媒、又はバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とからなるチーグラール・ナッタ系触媒を挙げることができる。なお、(A)成分の製造の際に、分子量調整剤として、水素ガスが用いられることがある。水素ガスの使用量は、触媒種、触媒量、重合温度、重合圧力等の重合条件、及び重合スケール、攪拌状態、チャージ方法等の重合プロセスによっても異なる。例えば、チーグラール・ナッタ系触媒を用いた溶液重合では、このチーグラール・ナッタ系触媒の使用量(触媒量)は、全単量体成分に対し、通常、0.01~20ppm、好ましくは0.1~10ppmである。

10

## 【0039】

## (B)水添ジエン系重合体)

本実施形態のゴム組成物に含有される(B)成分は、水添ジエン系重合体である。この(B)成分は、所定の水添前重合体を水素添加することにより得られる、いわゆる水素添加物である。水添前重合体の種類、構造については特に限定はなく、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。(B)成分の具体例としては、水添スチレン-ブタジエンゴム(水添SBR)、水添ブタジエンゴム(水添BR)、水添アクリロニトリルゴム(水添NBR)、水添エチレン・オレフィン・ジエン系共重合ゴム(水添EPDM)、水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン・ブタジエン・イソプレネブロック共重合体からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。なかでも、有機過酸化物で架橋可能な水素添加重合体を(B)成分として用いることが、良好な加工性と優れた防振性、耐熱性を発揮させることが可能となるために好ましい。有機過酸化物で架橋可能な水素添加重合体としては、水添SBR、水添BR、水添NBR等を好適例として挙げることができる。

20

## 【0040】

(B)成分の具体例である(B1)水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体(以下、単に「(B1)成分」ともいう)、(B2)水添スチレン・ブタジエン・イソプレネブロック共重合体(以下、単に「(B2)成分」ともいう)は、公知の方法によって容易に製造することができる。例えば、特開平2-36244号公報に開示された方法、即ち、共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物をリビングアニオン重合する方法等で水添前重合体を製造し、その後、この水添前重合体を触媒の存在下で水素添加する方法等により製造することができる。

30

## 【0041】

リビングアニオン重合に際しては、通常、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等の開始剤が用いられる。有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等のアルキルリチウムを挙げることができる。また、重合時に用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2等の炭化水素系溶媒が用いられる。なお、リビングアニオン重合の方式は、バッチ式であっても連続式であってもよく、重合温度は、通常、0~120の範囲である。

40

## 【0042】

また、リビングアニオン重合に際しては、エーテル、3級アミン、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム等)のアルコキシド、フェノキシド、スルホン酸塩等を併用し、その種類、使用量等を適宜選択することによって、得られる水添ブロック共重合体における側鎖にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位の数の全共役ジエン単位の数に対する割合を容易に制御することができる。

## 【0043】

更に、リビングアニオン重合の終了直前に、多官能のカップリング剤又は架橋剤を添加してカップリング反応又は架橋させることによって、重合体の分子量を大きくすることもできる。

50

## 【0044】

カップリング剤としては、ジビニルベンゼン、1,2,4-トリビニルベンゼン、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアナート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、1,3-ジクロロ-2-プロパノン等を挙げることができる。これらのうち、ジビニルベンゼン、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。

10

## 【0045】

また、架橋剤としてはジビニルベンゼン、アジピン酸ジエステル、エポキシ化液状ブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネート等を挙げることができる。

## 【0046】

上記のようにして得られた水添前重合体を、例えば、炭化水素系溶媒中で水添触媒の存在下に水素圧1~100kg/cm<sup>2</sup>、-10~150の範囲の温度で反応させれば、所望の(B1)成分、(B2)成分を得ることができる。

20

## 【0047】

水添触媒としては、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt等の周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb及びVIII族元素から選ばれる金属元素を含む化合物が用いられる。この化合物としては、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等の元素を含むメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と、有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、水素を吸蔵させたフラーレン、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。これらの水添触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうち、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応が可能で、Ti、Zr、Hf、Co、及びNiからなる群より選択される一以上の元素を含むメタロセン化合物や、Ti、Zr及びHfからなる群より選択される一以上の元素を含むメタロセン化合物が好ましい。また、安価で工業的に有用な、チタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させて得られる水添触媒も好ましい。

30

## 【0048】

なお、水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去することにより、又はフェノール系若しくはアミン系の老化防止剤を添加することにより、反応溶液から生成した水添ジエン系重合体を単離すればよい。水添ジエン系重合体の単離は、例えば、反応溶液にアセトン、アルコール等を加えて沈殿させる方法、反応溶液を攪拌下の熱湯中に投入し、その後、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。

40

## 【0049】

なお、(B1)成分及び(B2)成分としては、以下の市販品を用いることができる。例えば、クラレ社製の商品名「セプトン」(水添スチレン・ブタジエン・イソプレンブロック共重合体として好ましいグレードは、4044、4055、4077等であり、水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体としては、8007、8004、8006等である)、商品名「ハイブラー」等、旭化成社製の商品名「タフテック」(好ましいグレードは、H1052、H1031、H1041、H1051、H1062、H1943、H1913、H1043、H1075、JT-90P等である)等、JSR社製の商品名「ダイナロン」(水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体として好ましいグレードは、8

50

600、8900等である)等、クレイトンポリマーズ社製の商品名「クレイトン」(水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体として好ましいグレードは、G1650、G1651、G1652、G1657等である)等を用いることができる。

#### 【0050】

水添前重合体のビニル結合含量は、30～55%であることが好ましく、32～48%であることが更に好ましく、35～45%であることが特に好ましい。水添前重合体のビニル結合含量が30%未満であると、低温特性が悪化する傾向にある。一方、55%超であると、十分に架橋されずに静動比が低下し、防振性が低下する傾向にある。なお、本明細書にいう「ビニル結合」には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合のいずれもが含まれる。

10

#### 【0051】

(B)成分の重量平均分子量(Mw)は、20万～170万であることが好ましく、20万～100万であることが更に好ましく、20万～60万であることが特に好ましい。重量平均分子量(Mw)が20万未満であると、加工性や防振性が低下する傾向にある。一方、170万超であると、加工性が悪化する傾向にある。また、(B)成分の分子量分布を示すQ値(Mw/Mn)は、1.5以下であることが好ましく、1.0～1.3であることが更に好ましく、1.0～1.2であることが特に好ましい。Q値が1.5超であると、静動比が低下する傾向にある。

#### 【0052】

(水素添加)

(B)成分の水素添加率は特に限定されないが、80～100%であることが好ましく、85～100%であることが更に好ましく、90～100%であることが特に好ましい。水素添加率が80%未満であると、耐熱性や耐熱老化性が低下する傾向にある。

20

#### 【0053】

水素添加の方法、反応条件については特に限定はない。通常は、20～150、0.1～10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で実施される。なお、水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、反応時間等を変えることにより、任意に選定することができる。水添触媒として、通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物を用いることができる。例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を水添触媒として用いることができる。より具体的な水添触媒としては、には、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物；Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体；水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等を挙げることができる。

30

#### 【0054】

これらのうち、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特に、チタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は、安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒を挙げることができる。なお、これらの水添触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせることができる。

40

#### 【0055】

50

## (官能基)

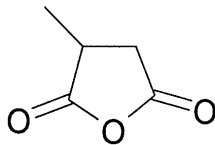
(B)成分は、その分子鎖中に官能基を有する変性共重合体であることが好ましい。(B)成分として変性重合体を用いると、特に、後述するシリカ等のフィラーと混合した際に、フィラーと相互反応して、ゴム組成物中のフィラーの分散性を向上させることができる。このため、静動比を向上させて防振特性を向上させるとともに、高温時の物性、特に、高温時の伸び、伸張疲労性、耐熱性等を改善することができる。

## 【0056】

(B)成分が変性共重合体である場合において、その分子鎖中に導入される官能基は、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、スルホン基、オキサゾリン基、イソシアネート基、チオール基、又はハロゲン(フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素のうち一種以上)であることが好ましい。これらのうち、カルボキシル基、アミノ基、水酸基が更に好ましい。一の分子鎖に導入される官能基は、一種類のみであっても、二種以上であってもよい。なお、カルボキシル基には、通常のカルボキシル基(-COOH)だけでなく、加水分解によりカルボキシル基を生じる基も含まれる。この「加水分解によりカルボキシル基」としては、例えば、下記式(1)で表される無水カルボキシル基の他、エステル基、アミド基等を挙げることができる。

## 【0057】

## 【化1】



(1)

## 【0058】

水添ジエン系重合体中に官能基を導入する方法には特に限定はない。例えば、(1)官能基を有する重合開始剤を用いて重合を行うことにより導入する方法、(2)官能基を有する不飽和単量体を反応させることにより導入する方法、及び(3)(共)重合体の活性点に官能基を有する重合停止剤を反応させることにより導入する方法、等を挙げることができる。また、上記の各方法は単独で行ってもよく、又は複数の方法を組み合わせて行ってもよい。

## 【0059】

(B)成分が変性共重合体である場合において、一の分子鎖に含まれる官能基の数は、0.5~2.0個であることが好ましく、1.0~2.0個であることが更に好ましく、1.5~2.0個であることが特に好ましい。0.5個未満であると、官能基が導入した場合の効果十分に発揮されなくなる傾向にある。

## 【0060】

なお、本明細書にいう「一の分子鎖に含まれる官能基の数」、即ち「官能基含量(=官能基(個)/ポリマー(一分子鎖))」は、Analy. Chem. 564(1952)記載のアミン滴定法に準拠して定量した値である。即ち、精製したポリマーを有機溶剤に溶解してポリマー溶液を調製し、指示薬としてメチルバイオレットを使用して、ポリマー溶液の色が紫から水色に変化するまでHClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COOHを滴下する。HClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COOHの滴下量から、官能基含量を算出することができる。

## 【0061】

## (ゴム組成物)

本実施形態のゴム組成物に含有される、(A)成分((A1)と(A2)の合計)と、(B)成分の質量比((A)/(B))は、30/70~99/1であることが好ましく、40/60~90/10であることが更に好ましく、50/50~80/20であることが特に好ましい。(A)/(B)の値を上記範囲内とすると、良好な加工性を有し静動比を維持向上させ、優れた防振特性を発揮させることが可能となる。(A)/(B)の値

10

20

30

40

50

が30/70未満であると、十分な防振特性が発揮され難くなる傾向にある。一方、(A)/(B)の値が99/1超であると、優れた防振特性が発揮され易くなる反面、加工性が低下する傾向にある。

【0062】

((C)フィラー)

本実施形態のゴム組成物には、(C)フィラー(以下、単に「(C)成分」ともいう)を更に含有させることが好ましい。(C)成分を含有させることにより、強度を向上させることができる。好ましいフィラーとしては、シリカ、カーボンブラック、ガラスファイバー、ガラス粉末、ガラスビーズ、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、クレイ、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等を挙げることができる。なかでも、シリカ、カーボンブラック、ガラスファイバー、マイカ、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、クレイ、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂が好ましい。更には、シリカ、カーボンブラックが好ましく、シリカを含有させることがより好ましく、シリカとカーボンブラックの両者を含有させることが特に好ましい。

10

【0063】

シリカは、静動比の点から好ましい。また、カーボンブラックは、ゴム組成物、及び架橋ゴムの強度の点から好ましい。シリカには、湿式法ホワイトカーボン、乾式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ等の種類があるが、何れも使用することができる。なかでも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。カーボンブラックには、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等の種類があるが、いずれも使用することができる。なかでも、ファーネスブラックが好ましく、より具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、MT等が更に好ましい。

20

【0064】

また、ASTM D3037-81に準拠してBET法により測定したカーボンブラックの窒素吸着比表面積は、特に限定されないが、架橋ゴムの引張強度等を十分に向上させるためには、 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $80 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。また、カーボンブラックのDBP吸着量も特に限定されないが、架橋ゴムの強度等を十分に向上させるためには、 $5 \sim 300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることが更に好ましく、 $80 \sim 160 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることが特に好ましい。

30

【0065】

(C)成分の配合量は、用途によって異なるが、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、1~100質量部であることが好ましく、10~70質量部であることが更に好ましく、10~60質量部であることが特に好ましい。(C)成分の配合量が1質量部未満では、フィラーの添加による強度向上の効果が十分に発揮され難くなる傾向にある。一方、100質量部超であると、ゴム組成物の粘度が上がり過ぎて、混練、成形加工が困難となる傾向にある。

【0066】

(その他の成分)

本実施形態のゴム組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、(A)成分及び(B)成分以外のゴム成分を含有させてもよい。このようなゴム成分としては、例えば、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリルゴム、イソプレンゴム、天然ゴム等を挙げることができる。もっとも、天然ゴムを多量に配合すると、ゴム組成物の耐熱性が低下する場合がある。従って、天然ゴムを含有させる場合、その含有量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、15質量部以下とすることが好ましい。

40

【0067】

また、本実施形態のゴム組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、アミン化合物を含有させることができる。かかるアミン化合物を含有させることにより、例えば、(C)成分を含有させる場合に、この(C)成分の濡れ性を改良することができる。即ち、ゴ

50

ム組成物中における(C)成分の分散性を向上させ、耐久性及び防振性能を向上させることができるので好ましい。なお、アミン化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせることができる。

【0068】

アミン化合物は、アミノ基を含んでいれば、その構造については特に限定はなく、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンのいずれでもよい。また、アミノ基の数についても特に限定はなく、モノアミン、ジアミン、トリアミン、テトラアミン、ポリアミンでもよい。更に、アミン化合物の炭素数も特に限定はなく、通常は1~20、好ましくは1~15、更に好ましくは3~15、より好ましくは3~10である。また、アルカノールアミン等のように、アミノ基以外の官能基を含んでいてもよい。アミン化合物の具体例としては、2-エチルヘキシルアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。

10

【0069】

アミン化合物の含有量についても特に限定はなく、必要に応じて種々の範囲とすることができる。アミン化合物の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、通常20質量部以下であり、0より大きく15質量部以下とすることが好ましく、0より大きく10質量部以下とすることが更に好ましく、0.01~10質量部とすることがより好ましく、0.01~8質量部とすることが特に好ましく、0.01~5質量部とすることが最も好ましい。

【0070】

更に、本実施形態のゴム組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、種々の添加剤を必要に応じて適宜添加することができる。このような添加剤としては、例えば、ゴム用伸展油、充填剤等を挙げることができる。

20

【0071】

ゴム用伸展油としては、石油系配合油であるパラフィン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等を使用することができる。これらのうち、パラフィン系プロセスオイルが好ましい。ゴム用伸展油の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、150質量部以下とすることが好ましく、100質量部以下とすることが更に好ましい。また、このゴム用伸展油は、予めゴム成分中に含まれていてもよい。

30

【0072】

充填剤としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等を適量配合することができる。

【0073】

(ゴム組成物の製造方法)

本実施形態のゴム組成物は、(A)成分と(B)成分とを混合することにより製造することができる。なお、(A)成分が変性重合体であり、(C)成分を更に含有させる場合には、(A)成分と(C)成分とを加熱混合することが好ましい。加熱混合することにより、(A)成分の官能基と(C)成分との間に相互作用を生じさせ、得られるゴム組成物中における(C)成分の分散性を向上させることができる。(A)成分と(C)成分とを加熱混合する場合の条件については特に限定はなく、必要に応じて種々の条件とすることができる。加熱温度は、150~220とすることが好ましく、150~200とすることが更に好ましい。また、混合時間は10分以内とすることが好ましく、1~5分とすることが更に好ましい。かかる範囲とすることにより、(A)成分の官能基と、(C)成分との相互作用が好適に進行し、静動比を向上させるとともに、高温時の物性、特に高温時の伸びと伸張疲労性を改善することができるので好ましい。また、混合方法としては、バンバリーミキサ、ミキシングロール等を用いて混合する方法等を挙げることができる。この段階で、必要に応じてその他の成分を添加し、混合してもよい。

40

【0074】

2. 架橋ゴム、ゴム成形品

50

本発明の架橋ゴムの一実施形態は、前述のゴム組成物を、架橋剤で架橋して得られたものである。このため、本実施形態の架橋ゴムは、優れた加工性を有するものであり、強度と防振特性のバランスに優れたものである。また、本発明のゴム成形品の一実施形態は、上記架橋ゴムからなるものである。このため、本実施形態のゴム成形品は、強度と防振特性のバランスに優れたものである。以下、これらの詳細について説明する。

【0075】

架橋剤としては、有機過酸化物系架橋剤、イオウ系架橋剤を挙げることができ、これらの少なくとも一種を含むことが好ましく、両者を含むことが更に好ましい。有機過酸化物系架橋剤としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロペルオキシド等を挙げることができる。なかでも、ジクミルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。イオウ系架橋剤としては、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン等を挙げることができる。なかでも、イオウが好ましい。

10

【0076】

有機過酸化物系架橋剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、0.1~15質量部とすることが好ましく、0.2~10質量部とすることが更に好ましい。また、イオウ系架橋剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、0.1~10質量部とすることが好ましく、0.1~6質量部とすることが更に好ましい。なお、イオウ系架橋剤を使用する場合には、必要に応じて、架橋促進剤、架橋助剤が併用される。

20

【0077】

架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジル-ジスルフィド、ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレート、アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア、2-メルカプトイミダゾリン、チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジブチルキサントゲン酸亜鉛等を挙げることができる。

30

40

【0078】

架橋促進剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、0.1~20質量部とすることが好ましく、0.2~10質量部とすることが更に好ましい。

【0079】

50

架橋助剤としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の金属酸化物を挙げることができる。なかでも、酸化亜鉛が好ましい。架橋促進剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、1~20質量部とすることが好ましく、3~10質量部とすることが更に好ましい。

#### 【0080】

また、有機過氧化物系架橋剤を使用する場合には、イオウ、p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン等を架橋助剤として使用してもよい。この架橋助剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、0.1~20質量部とすることが好ましく、0.1~10質量部とすることが更に好ましい。

10

#### 【0081】

発泡体を製造する場合には、発泡剤が配合される。発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、N,N'-ジメチルN,N'-ジニトロテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノネンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンシルホニルヒドラジド、P,P'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルホニルアジドパラトルエンマルホニルアジドを挙げることができる。発泡剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計(他のゴム成分を含む場合には、(A)成分、(B)成分、及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、0.5~30質量部とすることが好ましく、1~15質量部とすることが更に好ましい。また、必要に応じて、発泡剤とともに、発泡助剤を使用しても差し支えない。

20

#### 【0082】

ゴム組成物に架橋剤等を配合することによって得られた配合ゴム組成物を、押出機や金型により所望の形状に成形した後、高周波加熱装置、エアオーブン、PCM、LCM等の加熱装置を使用して架橋すれば、架橋ゴムからなるゴム成形品を得ることができる。また、それ自体公知の加硫装置を用いて、金型内で、成形及び架橋させる方法によって、架橋ゴムからなるゴム成形品を製造してもよい。ゴム成形品の製造条件は、架橋方法、配合、用途等により大幅に異なる。プレス架橋の場合の代表的な架橋条件としては、例えば、加熱温度を140~200とすることが好ましく、加熱時間を1~60分程度とすることが好ましい。

30

#### 【0083】

上記のようにして得られる本実施形態の架橋ゴムの静動比は、1.0~1.4であることが好ましく、1.0~1.3であることが更に好ましい。なお、本明細書にいう「静動比」は、JIS K6394に準拠し、ブロック状の試験片を使用して、温度25の条件で70Hz、動的歪1%、及び0.1Hz、動的歪10%での動的弾性率をそれぞれ測定し、以下の式(2)により算出する値である。

40

$$\text{静動比} = (70 \text{ Hz 時の動的弾性率}) / (0.1 \text{ Hz 時の動的弾性率}) \quad (2)$$

#### 【0084】

静動比は、1に近いほど防振特性に優れていることを示している。本実施形態のゴム組成物を架橋することにより、その静動比が、上記の好ましい範囲となる架橋ゴムを容易に得ることができる。

#### 【0085】

本実施形態のゴム組成物、及びこのゴム組成物を架橋して得られる架橋ゴムは、一般的なゴム用途は当然のことながら、強度及び防振特性に優れるとともに十分な耐熱性を有するものであることが期待される。従って、本実施形態の架橋ゴムからなるゴム成形品は、防振材として好適に用いることができる。特に、エンジンマウント用防振ゴムのように、

50

高温雰囲気となる環境における防振材として好適に使用することができる。

【実施例】

【0086】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。以下の実施例では、非共役ポリエンとして5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)を用いた。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。

【0087】

[極限粘度[ ]]: JIS K7367-3に準拠して、デカリン(デカヒドロナフタリン)を溶媒として用い、測定温度135で、ウペローデ形粘度計No.0Bにより溶液粘度を測定し、極限粘度を求めた。 10

【0088】

[分岐指数(g)]: 下記式(3)により算出した。

$$\text{分岐指数}(g) = [\ ] / [\ ]_{\text{blank}} \quad (3)$$

(但し、[ ]<sub>blank</sub>は、用いた(A)成分と同一重量平均分子量(標準ポリスチレンを用いたGPC法により求めた)を有し、且つエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度である)

【0089】

[エチレン含量、ENB含量]: 赤外吸収スペクトル法により、質量%として求めた。 20

【0090】

[Mn、Mw、Q値]: 以下の条件でGPC測定を行い、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、及びQ値(Mw/Mn)を求めた。なお、検量線は、東ソー社製の標準ポリスチレンを使用し、常法により作成した。測定データの処理は、ポリマーラボラトリー社製の「CIRRUS」を使用して行った。

GPC測定装置: ポリマーラボラトリー社製、「PL-GPC220型」

カラム: ポリマーラボラトリー社製、「PLgel 10µm MIXED-B」、3本を接続

サンプル量: 500µl (ポリマー濃度: 1.0mg/ml)

流量: 1ml/min 30

温度: 135

溶媒: o-ジクロロベンゼン

【0091】

[分子量 $1 \times 10^5$ 未満の面積割合]: 上記のGPC測定条件にて測定した(A)成分の標準ポリスチレン換算GPCクロマトグラムから、分子量 $1 \times 10^5$ 未満の低分子量成分の面積割合を、ポリマーラボラトリー社製の「CIRRUS」を使用して算出した。

【0092】

[(水添前重合体の)ビニル結合含量]: 赤外分析法を使用し、ハンプトン法により、1,2-ビニル結合、及び3,4-ビニル結合の含量を算出した。

【0093】 40

[官能基含有量]: Analy.Chem.564(1952)記載のアミン滴定法に準拠して定量した。即ち、精製したポリマーを有機溶剤に溶解してポリマー溶液を調製し、指示薬としてメチルバイオレットを使用して、ポリマー溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ を滴下した。 $\text{HClO}_4 / \text{CH}_3\text{COOH}$ の滴下量から、官能基含量を算出した。なお、官能基含量は、以下に示す式(4)により表される。

$$\text{官能基含量} = \text{官能基(個)} / \text{ポリマー(一分子鎖)} \quad (4)$$

【0094】

[水素添加率]: 四塩化炭素溶液を溶媒として使用し、270MHz、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから算出した。

【0095】 50

〔加工性（ロール巻付き性）〕：6インチロールを使用し、ロール回転数を前/後 = 22rpm / 20rpm、ニップ2mm、温調50にてロールへの巻き付き状態の観察を行い、以下に示す基準によって加工性（ロール巻付き性）を評価した。

○：良好（タイトに巻き付き、粘着もしない）

×：不可（巻き付かない、又は粘着する）

【0096】

〔引張応力、引張破断強度（ $T_B$ ）、引張破断伸び（ $E_B$ ）〕：JIS K6251に準拠し、加硫ゴムのシートから得た3号型試験片を用い、測定温度23、引張り速度500mm/minの条件で、引張応力、引張破断強度（ $T_B$ ）、及び引張破断伸び（ $E_B$ ）を測定した。なお、生ゴム強度は、生ゴムのプレスシートから同様に試験片を採り、同条件にて測定した。

10

【0097】

〔硬度（デュロA）〕：JIS K6253に準拠し、試験片のスプリング硬さ（デュロメーターA硬度）を測定した。

【0098】

〔動的弾性率〕：JIS K6394に準拠し、ブロック状の試験片を使用して、動的歪1%、温度25の条件で70Hzでの動的弾性率を測定した。また、同様にして、動的歪10%、温度25の条件で0.1Hzでの動的弾性率を測定した。なお、測定に際しては、レオメトリック社製の粘弾性測定装置（商品名「ARESS」）を使用した。

【0099】

20

〔静動比〕：以下に示す式（5）により、静動比を算出した。

$$\text{静動比} = (\text{70Hz時の動的弾性率}) / (\text{0.1Hz時の動的弾性率}) \quad (5)$$

【0100】

〔圧縮永久歪（CS）〕：JIS K6262に準拠し、120、70時間の条件で測定した。

【0101】

（EP（1）（油展ゴム））

極限粘度〔 $\eta$ 〕が7.0dl/g、エチレン含量が68%、ENB含量が4.2%、Q値が2.8、Mnが49.3万、Mwが135.7万、及び分岐指数（g）が0.87であるエチレン・オレフィン・ENB共重合体（ポリマー）を使用した。このポリマーのヘキサン溶液中に、可塑化材料としてオイル（軟化剤、商品名「ダイアナプロセスPW90」、出光興産社製）を、ポリマー75部に対し30部添加して、攪拌し、スチームストリップングにより組成物を得た。得られた組成物を乾燥して、油展ゴム（EP（1））を得た。

30

【0102】

（EP（2））

JSR社製のEPDM（商品名「EP27」）を、「EP（2）」として使用した。このEP（2）の各種物性値を表1に示す。

【0103】

【表 1】

	EP(1)	EP(2)* <sup>1</sup>
特性		
極限粘度[ $\eta$ ](dl/g)	7.0	2.4
エチレン含量(%)	68	54
ENB含量(%)	4.2	4.5
Q値	2.8	4.0
Mn( $\times 10^4$ )	49.3	11
Mw( $\times 10^4$ )	135.7	44
分子量 $1 \times 10^5$ 未満の面積割合(%)	1.4	12.2
分岐指数(g)	0.87	0.7
生ゴム強度(MPa)	6.8	0.8
ポリマー配合量(部)	75	100
オイル* <sup>2</sup> 配合量(部)	30	—

\*1: EPDM、商品名「EP27」(JSR社製)

\*2: 軟化剤、商品名「ダイアナプロセスPW90」(出光興産社製)

10

## 【0104】

20

(水添ジエン系重合体(1))

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン28kg、テトラヒドロフラン56g、n-ブチルリチウム1.11g、ピペリジン1.08g、及び1,3-ブタジエン1400gを添加し、50 から断熱重合を行った。重合完結後、系内に、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン0.8gを加えて60分反応させ、前記断熱重合により得られたジエン系重合体の活性点に導入した。次いで、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給して20分間攪拌し、未反応のポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。反応溶液を90 にし、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力にし、チタノセンジクロリドを主体とする触媒を使用して水素添加反応を行った。水素の吸収が終了した時点で、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出した。抜き出した反応溶液を水中に攪拌投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去することにより、水添ジエン系重合体(1)を得た。得られた水添ジエン系重合体(1)の分子特性を測定したところ、ポリブタジエン鎖中のビニル結合含量は34.4%、Mwは23.7万、Mnは20.8、Q値は1.14、官能基含有量は1.2個/ポリマー、水素添加率は98.4%であった。

30

## 【0105】

(水添ジエン系重合体(2))

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン28kg、テトラヒドロフラン42g、n-ブチルリチウム2.54g、及び1,3-ブタジエン4000gを添加し、50 から断熱重合を行った。重合完結後、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給して20分間攪拌し、未反応のポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。水素ガス供給圧力を0.7MPa-Gauge、反応溶液を90 とし、チタノセンジクロリドを主体とする触媒を使用して水素添加反応を行った。水素の吸収が終了した時点で、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出した。抜き出した反応溶液を水中に攪拌投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去することにより、水添ジエン系重合体(2)を得た。得られた水添ジエン系重合体(2)の分子特性を測定したところ、ポリブタジエン鎖中のビニル結合含量は35.4%、Mwは26.7万、Mnは25.4、Q値は1.05、水素添加率は93.9%であった。なお、水添ジエン系重合体(1)及び(2)の各種分子特性の測定結果を表2に示す。

40

## 【0106】

50

【表 2】

	水添ジエン系重合体(1)	水添ジエン系重合体(2)
ポリマー骨格	水添BR	水添BR
変性／未変性	変性	未変性
Mw( $\times 10^4$ )	23.7	26.7
Mn( $\times 10^4$ )	20.8	25.4
Q値	1.14	1.05
(水添前重合体の)ビニル結合含量(%)	34.4	35.4
官能基含有量(個／ポリマー)	1.2	—
水素添加率(%)	98.4	93.9

10

## 【0107】

## (実施例1)

EP(1)105部、水添ジエン系重合体(1)25部、亜鉛華5部、ステアリン酸0.5部、シリカ30部、カップリング剤3部、SRFカーボン5部、及び軟化剤5部を、容量250mlのプラストミルを使用し、150で5分間混練して混合物を得た。得られた混合物に対して、架橋剤5部、及び架橋助剤0.2部を添加し、6インチのオープンロールで50~70、5分間混練することにより、配合ゴム組成物を得た。なお、各種配合成分としては、以下の(1)~(9)に示すものを使用した。

20

## 【0108】

- (1) 亜鉛華：商品名「酸化亜鉛2種」(白水化学工業社製)
- (2) ステアリン酸：商品名「ルナックS30」(花王社製)
- (3) シリカ：商品名「ニプシールER」(東ソー・シリカ社製)
- (4) カップリング剤：商品名「TSL8370」(GE東芝シリコン社製)
- (5) SRFカーボン：商品名「シーストS」(東海カーボン社製)
- (6) 軟化剤：商品名「ダイアナプロセスPW90」(出光興産社製)
- (7) 架橋剤：商品名「パークミルD-40」(日本油脂社製)
- (8) 架橋助剤：商品名「イオウ」(鶴見化学工業社製)

30

## 【0109】

得られた配合ゴム組成物を、プレス成型機を使用して、170、150kgf/cm<sup>2</sup>のプレス圧力下で20分間加熱し、厚さ2mmの試験片(加硫ゴムシート)を作製した。作製した試験片の加工性(ロール巻付き性)の評価は「」、引張応力は1.4MPa(100%モジュラス)及び6.3MPa(300%モジュラス)、引張破断強度( $T_B$ )は16.4MPa、引張破断伸び( $E_B$ )は440%、硬度(デュロA)は55、圧縮永久歪(CS)は19%であった。

## 【0110】

また、得られた配合ゴム組成物を20分間加熱することにより、粘弾性試験用のブロック状試験片を作製した。作製したブロック状試験片の動的弾性率は1.831MPa(70Hz)及び1.46MPa(0.1Hz)、静動比は1.25であった。

40

## 【0111】

## (実施例2~5、比較例1~5)

表3に示す配合処方とすること以外は、前述の実施例1の場合と同様にして、配合ゴム組成物、及び試験片(加硫ゴムシート)、及びブロック状試験片を作製した。作製した試験片(加硫ゴムシート)、及びブロック状試験片の各種物性値を表3に示す。

## 【0112】

【 表 3 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合処方(部)										
EP(1)	105	70	49	105	70	140				
EP(2)									100	50
水添ジエン系重合体(1)	25	50	65				100			50
水添ジエン系重合体(2)				25	50			100		
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリカ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
カップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SRFカーボン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
軟化剤	10	20	26	10	20	0	40	40	40	40
架橋剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
架橋助剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7	188.7
物性										
加工性(ロール巻き性)	△	○	○	△	○	×	△	△	△	○
引張応力(MPa)	1.4	1.6	2	1.4	1.6	1.3	2.2	2.1	1	1.5
100%モジュラス										
300%モジュラス	6.3	6.5	6.7	6.3	6.1	6.8	6.7	5.9	3.9	4.5
引張破断強度(T <sub>B</sub> )(MPa)	16.4	13.2	16.5	15.1	16.4	16.4	17.6	17.4	9.2	12.3
引張破断伸び(E <sub>B</sub> )(%)	440	410	460	420	460	410	490	560	460	470
硬度(デュロA)	55	58	60	54	57	55	66	66	50	57
動的粘弾性(MPa)	1.831	2.275	2.45	2.271	2.376	1.425	2.695	3.192	1.55	2.055
70Hz(動的歪:1%)										
動的粘弾性(MPa)	1.46	1.799	1.911	1.657	1.786	1.152	2.093	2.293	0.941	1.541
0.1Hz(動的歪:10%)										
静動比	1.25	1.26	1.28	1.37	1.33	1.24	1.29	1.45	1.65	1.33
圧縮永久歪(CS)(%)	19	19	24	14	15	8	44	23	11	30

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

( 考 察 )

表 3 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 のゴム組成物は、比較例 1 ~ 5 のゴム組成物と比べて、その加工性（ロール巻付き性）が同等以上であることが分かる。特に、水添ジエン系重合体を配合することにより、加工性が向上していることが明らかである（実施例 1 ~ 5 と比較例 1 の「加工性」の評価結果を比較）。

【 0 1 1 4 】

また、（ A ）成分である E P （ 1 ）と、（ B ）成分である水添ジエン系重合体の配合割合を所定の範囲内とすることにより、加工性が更に向上するとともに、得られる架橋ゴムの静動比が低下し、優れた防振性が発揮されることが明らかである（実施例 1 ~ 3 の「加工性」の評価結果と「静動比」の値をそれぞれ比較）。

10

【 0 1 1 5 】

更に、（ B ）成分として変性重合体を使用すると、得られる架橋ゴムの耐熱性が向上することが明らかである（実施例 1 と実施例 4、及び実施例 2 と実施例 5 の「圧縮永久歪（ C S ）」の値をそれぞれ比較）。

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 1 1 6 】

本発明のゴム組成物を用いて得られたゴム成形品は、例えば、エンジンマウント、マフラーハンガー等の防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアホース等の各種ホース類やホースカバー類；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、Oリング、オイルシール等のシール類；ベルト、ライニング、ダストブーツ等として好適である。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 研二

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 岡 克己

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC11X AC12X BB05W BB15W BB20X BB21X BB24X BB25X BB26X BB28X  
BD123 BP02W BP02X DA036 DA047 DG017 DG046 DJ016 DJ036 DJ056  
DL006 EK017 EK037 EK067 EV047 EV137 FA016 FA046 FA086 FD013  
FD016 FD157 GJ02 GM01 GR00 GT00