

(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2006-199901

(P2006-199901A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/16 (2006.01)	C O 8 L 23/16	3 J O 4 8
C O 8 L 9/00 (2006.01)	C O 8 L 9/00	4 J O O 2
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 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-16167 (P2005-16167)	(71) 出願人	000003148
(22) 出願日	平成17年1月24日 (2005.1.24)		東洋ゴム工業株式会社
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
		(74) 代理人	100059225
			弁理士 葛田 瑋子
		(74) 代理人	100076314
			弁理士 葛田 正人
		(74) 代理人	100112612
			弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623
			弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	箕内 則夫
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性ゴム組成物及び防振ゴム

(57) 【要約】

【課題】 自動車のエンジンマウントやダンパブリーなどの高温環境下で使用される防振ゴムに好適な耐熱性に優れる耐熱性ゴム組成物を提供する。

【解決手段】

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体及びジエン系ゴムより選ばれた1種又は2種以上をゴム成分とし、分子量が800～10,000であるヒンダードアミン系化合物及びヒンダードフェノール系化合物より選ばれた1種又は2種以上からなる老化防止剤をゴム成分100重量部に対して0.5～5重量部含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体及びジエン系ゴムより選ばれた 1 種又は 2 種以上をゴム成分とし、
分子量が 800～10,000 である老化防止剤を含んでなる
ことを特徴とする耐熱性ゴム組成物。

【請求項 2】

前記老化防止剤が、ヒンダードアミン系化合物及びヒンダードフェノール系化合物より選ばれた 1 種又は 2 種以上からなる
ことを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性ゴム組成物。

10

【請求項 3】

前記ゴム成分 100 重量部に対して、前記老化防止剤を 0.5～5 重量部含む
ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐熱性ゴム組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の耐熱性ゴム組成物を用いてなる
ことを特徴とする防振ゴム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性ゴム組成物に関し、さらに詳しくは高温環境下で使用される自動車のエンジンマウント、ダンパブリーなどの防振ゴムに好適に用いられる耐熱性に優れる耐熱性ゴム組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

自動車には、エンジンの振動やそれに伴う騒音を低減するエンジンマウントやエンジンのウォーターポンプやエアコンのコンプレッサーの駆動用のダンパブリー等がエンジンルーム内で、また排気系統ではマフラーハンガー等の防振ゴムが使用されている。

【0003】

かかるエンジンマウントやダンパブリーの弾性部材としての防振ゴム組成物は、防振性能に優れることは勿論のこと、エンジンの発熱による高温環境下での使用に対する耐熱性に優れることが要求されている。

30

【0004】

従来、こうした防振ゴム組成物には、天然ゴムや天然ゴムとブタジエンゴム等のブレンドゴム成分に特定の老化防止剤や加硫促進剤、或いは発熱の小さいカーボンプラックを配合することで耐熱性を改良することが行われてきた。

【0005】

また、耐熱性の良い防振ゴム組成物として、主鎖に二重結合を持たない耐熱性に優れる EPDM をゴム成分として用い、特定の非変性液状ブタジエンゴムの併用や特定のコロイダル特性を有するカーボンプラックを使用した防振ゴム組成物が開示されている（特許文献 1、2）。

40

【特許文献 1】特開平 8-269269 号公報

【特許文献 2】特開平 11-172145 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、近年、自動車の高性能化やコンパクト化に伴い、自動車用防振ゴムの使用環境は一段と厳しいものとなり、防振ゴム組成物に対する耐熱性改良の要求がますます高まっている。このような要求に対して、天然ゴムを用いるものは、天然ゴムが主鎖に 2 重結合を有することからその耐熱性改良には限界があり、エンジンルーム等の高温環境下での熱劣化や動的疲労に対する要求には満足できず、また EPDM 系ゴムをベース成分に用い

50

るものも、このような耐熱性改良の厳しい要求を十分満足させるものは得られていないのが実情である。

【0007】

そこで、本発明は、従来にも増して耐熱性に優れる、自動車のエンジンマウントやダンパーリーなどの高温環境下で使用される防振ゴム等の弾性部材に好適な耐熱性ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討する中で、防振ゴム組成物の耐熱性を確保するために配合される配合剤、特に分子量の小さい老化防止剤が混合過程や加硫過程の高温雰囲気下においてゴム組成物から蒸散し加硫後ゴム組成物中の老化防止剤の存在量が減少してしまうことでその効力が十分に発揮されないという知見に基づき、この老化防止剤の高温雰囲気下での蒸散を抑制するものとして老化防止剤の高分子量化が有効であることを見出し本発明の完成に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体及びジエン系ゴムより選ばれた1種又は2種以上をゴム成分とし、分子量が800～10,000である老化防止剤を含んでなることを特徴とする耐熱性ゴム組成物である。

【0010】

本発明によると、ゴム組成物の混合や加硫過程における高温雰囲気下においても老化防止剤のゴム組成物からの蒸散を抑制してゴム組成物中の存在量を保持してその老化防止効果を十分に発現させ、老化防止剤の配合量に見合う本来の耐熱性能を発揮することができる。老化防止剤の分子量が800未満であると蒸散を防止することができず、10,000を超えると老化防止剤の融点が高くなり老化防止剤のゴムとの相溶性、分散性が悪くなり均一な分散ができなくなり良好な耐熱性が得られない。

【0011】

本発明においては、前記老化防止剤として、ヒンダードアミン系化合物及びヒンダードフェノール系化合物より選ばれた1種又は2種以上を用いることができ、ゴム組成物中からの蒸散を抑制するとともに、その酸化抑制機能により耐熱性を向上することができる。

【0012】

また、本発明においては、前記ゴム成分100重量部に対して、前記老化防止剤を0.5～5重量部含むことが好ましく、耐熱性を向上するとともにゴム特性を維持することができる。

【0013】

そして、本発明の防振ゴムは、上記耐熱性ゴム組成物を防振部材として用いることにある。

【発明の効果】

【0014】

本発明の耐熱性ゴム組成物によると、耐熱性ゴム組成物のゴム特性、防振性能を維持しながら、優れた耐熱性を有し、自動車のエンジンマウントやダンパーリーなどの高温環境下で使用される防振ゴム等の弾性部材として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、ゴム成分として、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）及びジエン系ゴムより選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

【0017】

EPDMは、エチレンとプロピレンの共重合体と、架橋モノマーの第3成分である非共役ジエンモノマーを共重合して不飽和結合を導入したエチレン-プロピレン-ジエン3元

10

20

30

40

50

共重合体であり、非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。

【0018】

前記EPDMは、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合体、例えば、 α -オレフィンとして1-ブテン、2-メチルプロペン、1-ペンテン、1-ヘキセン等を共重合したものと併用してもよい。

【0019】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)と、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)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレングム(CR)等のジエン系合成ゴムが挙げられ、合成ゴムの重合方法、分子量などは特に制限されず用いることができる。

【0020】

本発明においては、ゴム組成物の耐熱性の観点から、ゴム成分としては元来耐熱性に優れるEPDMの単独を用いることが好ましいが、強度や耐疲労性を重視する場合はEPDMとジエン系ゴムとのブレンド或いはジエン系ゴムをゴム成分とすることができる。

【0021】

本発明の耐熱性ゴム組成物に用いられる老化防止剤は、その分子量が800~10,000であり、好ましくは分子量が1,000以上である。この高分子量化によりゴム組成物中の滞留性が向上し、従来は分子量がせいぜい600~700未満であった老化防止剤の混合過程や加硫過程における高温雰囲気下での蒸散の抑制効果によりゴム組成物中の老化防止剤の存在量を維持することができる。この分子量が800未満であると蒸散性抑制の効果が乏しく混合や加硫過程で老化防止剤が消失してしまい耐熱性改良が不十分となり、10,000を超えると融点が上昇しゴムとの相溶性、分散性が低下しゴム中への均一な分散ができなくなり耐熱性改良が得られず、またゴム特性や防振特性も低下する。

【0022】

上記高分子量の老化防止剤としては、ヒンダードアミン系化合物及びヒンダードフェノール系化合物が好適であり、ゴム組成物中からの蒸散を抑制するとともに、熱により発生するラジカルの補足機能を有して酸化抑制剤として機能し、ゴム組成物の耐熱性をより向上することができる。

【0023】

ヒンダードアミン系化合物としては、分子内にヒンダードアミンを有し、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]等が挙げられる。

【0024】

本発明の老化防止剤として好適に用いられるヒンダードアミン系化合物としては、分子内にヒンダードアミンを有し、かつ上記分子量の範囲内を満足するものであれば特に制限されず、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ

ジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピリジル)ブチルアミン、ポリ[(6-モルホリノ-S-トリアジン-2, 4-ジイル)[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]等が挙げられる。これらのヒンダードアミン系化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】

このヒンダードアミン系化合物の配合量は、上記ゴム成分100重量部に対して、0.5~5重量部、好ましくは、1.0~4.5重量部であり、後述するヒンダードフェノール系化合物との合計量でも0.5~5重量部とすることが好ましい。この配合量が0.5重量部未満では本発明の耐熱性改良の効果が得られず、また5重量部を超えても更に改良効果は上がらず不経済であり、強度やモジュラス等のゴム特性も低下傾向を示す。

10

【0026】

また、ヒンダードフェノール系化合物としては、分子内にヒンダードフェノールを有し、例えば、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-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]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を挙げることができる。

20

【0027】

本発明の老化防止剤として好適に用いられる分子量が800~10,000にあるヒンダードフェノール系化合物としては、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。これらのヒンダードフェノール系化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができ、上記ヒンダードアミン系化合物と併用することもできる。

【0028】

前記ヒンダードフェノール系化合物の配合量は、上記ゴム成分100重量部に対して、0.5~5重量部、好ましくは、1.0~4.5重量部であり、上記ヒンダードアミン系化合物との合計量でも0.5~5重量部である。これら配合量が0.5重量部未満では本発明の効果が発揮できず、5重量部を超えても更に効果は上がらず、コストの問題が生じ好ましくない。

30

【0029】

本発明の耐熱性ゴム組成物には、上記ヒンダードアミン系化合物或いはヒンダードフェノール系化合物と併用して、従来からのアミン-ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類などの各種老化防止剤をゴム組成物の用途により適宜選択し用いることができる。この場合の他の老化防止剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して0.5~3重量部程度である。

【0030】

また、本発明の耐熱性ゴム組成物には、カーボンブラック、シリカなどの補強性充填剤が用いられる。中でもカーボンブラックが好ましく、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRFなどの各種カーボンブラックから選択され、自動車等の防振ゴム用にはASTM D3037により測定される窒素吸着比表面積(N_2SA)が $15 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが、耐熱性、防振特性、強度に優れ好ましい。 N_2SA が小さくなるとゴム組成物の強度が低下することから N_2SA は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするのがより好ましく、また N_2SA が大きくなると動倍率が低下する傾向があり N_2SA は $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることがより好ましい。

40

【0031】

本発明の耐熱性ゴム組成物に配合される加硫剤としては、例えば粉末硫黄、沈降硫黄、

50

不溶性硫黄等の硫黄、ジクミルパーオキシド、2, 4-ジジクロロベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物が挙げられ、これらの単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。加硫剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは、0.5~5重量部である。

【0032】

本発明の耐熱性ゴム組成物には、上記以外にも、通常の各種ゴム用配合剤、例えば、加硫促進剤、加硫促進助剤、各種プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、各種軟化剤、ワックス、老化防止剤、クレーや炭酸カルシウムなどを適宜配合することができ、その配合量も本発明の効果を損なわない範囲で用いることができる。

【0033】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、各種手段により加硫され各種用途に供されるが、耐熱性に優れるため、自動車用の防振ゴムやダンパブリー、マフラーハンガー等の高温下で使用される防振ゴムの弾性部材として特に有用であり、その混練には、混合ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の通常のゴム用混合装置が使用され、プレス成形、トランスファー成形、射出成形など、種々の成形方法により用途に応じた形状に、またゴム製品の構成部材として成形される。

【実施例】

【0034】

以下に実施例及び比較例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0035】

表1に記載の各ゴム組成物を、EPDM(JSR製、EP35)をゴム成分として、EPDM100重量部に対して、表1に記載の配合量(重量部)にて下記老化防止剤と下記に示す共通配合剤を配合(重量部)し、容量20リットルのバンバリーミキサーを用いて混練しゴム組成物を作製した。

【0036】

[老化防止剤]

・老化防止剤(1):アミン系老化防止剤6C;分子量300(大内新興化学工業製、ノクラック6C)

・老化防止剤(2):ヒンダードアミン系化合物(ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート;分子量480)

・老化防止剤(3):ヒンダードアミン系化合物(デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル-1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンとの反応物;分子量740)

・老化防止剤(4):ヒンダードフェノール系化合物(ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート];分子量1, 180)

・老化防止剤(5):ヒンダードアミン系化合物(ポリ[(6-モルホリノーS-トリアジン-2, 4-ジイル)[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]);分子量1, 600)

・老化防止剤(6):ヒンダードアミン系化合物(1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物;分子量1, 900)

・老化防止剤(7):ヒンダードアミン系化合物(ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミン;分子量3, 000)

【0037】

[共通配合剤(重量部)]

10

20

30

40

50

- ・ F E F カーボンブラック：90 重量部（東海カーボン製、シースト S O）
- ・ パラフィン系オイル：75 重量部（出光興産製、P W - 3 8 0）
- ・ 亜鉛華：3 重量部（三井金属鉱業製、亜鉛華 1 号）
- ・ ステアリン酸：2 重量部（花王石鹼製、ゴム用ステアリン酸）
- ・ 有機過酸化物（ジクミルパーオキサイド）：8.5 重量部（日本油脂製、D C P 4 0）

【0038】

得られた各ゴム組成物について、耐熱性の評価として下記の方法に従い引張強さ保持率と圧縮永久歪み率（耐へたり性の指標）を測定し、結果を表 1 に示した。

【0039】

[引張強さ（T S）保持率（％）]

10

J I S K 6 2 5 1 に準拠し、島津製作所製オートグラフを用いて引張試験を行い（3 号形ダンベル使用）、次いで引張試験片を 1 5 0 ℃に調整した恒温乾燥機内に 4 0 0 時間放置した老化後試験片の引張試験を行った。引張強さについて老化後の測定値を老化前の測定値に対する百分率で求め、引張強さ（T S）保持率とした。数値が大きいほど耐熱性に優れる。

【0040】

[圧縮永久歪み率（C S）（％）]

J I S K 6 2 6 2 に準じて、1 5 0 ℃で 4 0 0 時間の熱処理を行い、圧縮永久歪み率（C S）を測定した。数値が小さいほど耐熱性（耐へたり性）が良好である。

【0041】

20

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
老化防止剤 (1)	3											
老化防止剤 (2)		3	6									
老化防止剤 (3)				3								
老化防止剤 (4)							3					
老化防止剤 (5)								3				
老化防止剤 (6)									3		1	5
老化防止剤 (7)					0.2	6				3		
結果	53	55	53	56	58	70	60	63	65	70	62	69
圧縮永久歪み率(%)	40	36	39	36	35	35	32	32	31	29	30	32

表 1 に示す通り、従来のアミン系老化防止剤（6 C）を用いた比較例 1 に対して、分子量が 800 未満であるヒンダードアミン系化合物を老化防止剤として用いた比較例 2, 4 では老化防止剤の蒸散によりゴム中の老化防止剤の存在量が減少し耐熱性の改良効果が僅かであり、老化防止剤を増量した比較例 3 では分散性の低下により耐熱性の改善が見られず逆に比較例 2 より悪化する結果となった。これに対して、分子量が 800 以上のヒンダードアミン或いはヒンダードフェノール系化合物の規定量を老化防止剤として用いた各実施例では老化防止剤の存在量を保持して T S 保持率、圧縮永久歪み率ともに向上し、高分子量であるほど老化防止剤蒸散の防止効果と酸化抑制効果が現れ耐熱性に優れている。一方、配合量の少ない比較例 5 ではヒンダードアミン系化合物の酸化抑制効果が十分に発現されず、多すぎても改良効果には限界がある（比較例 6）ことが分かる。

10

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明の耐熱性ゴム組成物は、耐熱性に優れているため、例えば、エンジンマウント、ダンパブーリー、トーショナルダンパー、マフラーハンガー等のエンジンルーム内や排気系統の使用環境温度が高い自動車用防振ゴムやゴム部品の弾性部材として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 大江 裕彰

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

(72)発明者 寺内 輝和

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 3J048 AA01 BB10 EA01

4J002 AC01X AC03X AC06X AC07X AC08X AC09X BB15W EJ036 EJ066 EU086

FD010 FD036 GM00 GN00