

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179655 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008254
- (22) 国際出願日: 2020年2月28日(28.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-037225 2019年3月1日(01.03.2019) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:伊藤 奈保子(ITO Nahoko); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION FOR VIBRATION DAMPING RUBBER, AND VIBRATION DAMPING RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: 防振ゴム用ゴム組成物及び防振ゴム製品

(57) **Abstract:** The present invention provides a rubber composition for a vibration damping rubber, which contains, as a rubber component, at least a styrene butadiene rubber (I) that has a weight average molecular weight (M_w) of 700,000 or more in terms of polystyrene, while also containing a liquid styrene butadiene rubber (II) that has a weight average molecular weight of 12,000 or less in terms of polystyrene and a carbon black that serves as a filler, wherein: the total vinyl bond content in component (I) and component (II) is 25% by mass or more relative to a total of 100% by mass of component (I) and component (II); and the added amount of the carbon black is more than 40 parts by mass but not more than 110 parts by mass relative to 100 parts by mass of the rubber component. This rubber composition for vibration damping rubber exhibits high durability not only in a low loss region but also in a high loss region, and exhibits low dynamic magnification.

(57) 要約: 本発明は、ゴム成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 700,000 以上のスチレンブタジエンゴム (I) を少なくとも含み、かつ、ポリスチレン換算重量平均分子量が 12,000 以下の液状スチレンブタジエンゴム (II) と、充填剤としてカーボンブラックを含む防振ゴム組成物であって、上記 (I) 成分及び上記 (II) 成分中のビニル結合含量の総量が、上記 (I) 成分及び上記 (II) 成分の合計 100 質量% に対して 25 質量% 以上であり、上記カーボンブラックの配合量が上記ゴム成分 100 質量部に対して 40 質量部を超え、110 質量部以下である防振ゴム用ゴム組成物を提供する。本発明の防振ゴム用ゴム組成物は、低ロス領域のみならず高ロス領域においても高い耐久性を実現でき、良好な低動倍率を得ることができる。



WO 2020/179655 A1

明 細 書

発明の名称：防振ゴム用ゴム組成物及び防振ゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、車両用防振ゴム製品、鉄道用防振ゴム製品、空気ばね、特に、トーショナルダンパー、エンジンマウント、マフラーハンガー等の自動車用防振ゴム製品に用いられる防振ゴム用ゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 防振ゴム製品は、自動車等の各種車両において、搭乗者の快適性を向上させるため、振動や騒音の発生源となる部位に配置されるものである。室内への振動や騒音の侵入を低減するために、例えば、振動や騒音の主たる発生源であるエンジンに対しては、トーショナルダンパー、エンジンマウント、マフラーハンガー等の構成部材に防振ゴムを用いることでエンジン駆動時の振動を吸収し、室内への振動及び騒音の侵入や、周辺環境への騒音の拡散を低減している。

[0003] このような用途に使用される防振ゴムには、振動あるいは衝撃伝達系を構成する部材用に介装されて、防振性に優れた物性及び十分な耐久性の両立と、特に振動吸収の観点から、ゴムのロス（ $\tan \delta$ ）が高いこと、即ち、高ロス性の付与が要求されている（例えば特許文献1）。

[0004] 防振ゴムを高ロス化させる手法としては、例えば、ゴム組成物にフィラーや樹脂を高充填する技術が考えられる。しかし、フィラーや樹脂の高充填は高ロス性を達成できるものの、耐久性や耐へたり性が悪化してしまう傾向がある。このため、高ロス性と耐久性との両立は困難である。また、ゴム組成物にフィラーや樹脂を高充填すると、動倍率が大幅に悪化してしまう。

[0005] そのほかの関連する先行技術文献としては、以下の特許文献2に記載されたタイヤ用ゴム組成物が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－176387号公報

特許文献2：特開2009－1721号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低ロス領域のみならず高ロス領域においても高い耐久性を実現でき、良好な低動倍率を得ることができる防振ゴム用ゴム組成物及び防振ゴム製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ゴム成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が700，000以上のスチレンブタジエンゴム（I）を少なくとも含み、かつ、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が12，000以下の液状スチレンブタジエンゴム（II）と、充填剤としてカーボンブラックを含むゴム組成物において、上記（I）成分及び（II）成分中のビニル結合含量の総量を特定範囲で用いると共に、充填材として用いるカーボンブラックを特定範囲の配合量で配合することにより、低ロス領域のみならず高ロス領域においても高い耐久性を実現でき、低動倍率も良好に維持できることを見出した。

[0009] 即ち、防振ゴム用ゴム組成物において、フィラーのみでは達成できない高ロス性を得るために樹脂を大量に配合すると、耐久性（例えば、耐亀裂性）と動倍率とが大きく低下する。そこで、樹脂ではなく特定の液状ゴムを配合することで、分子鎖の絡み合いを増大させ、エネルギー散逸を高めることにより、高ロス性を維持しつつ、耐久性と動倍率とを両立し得ることが分かった。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0010] 従って、本発明は、下記の防振ゴム用ゴム組成物及び防振ゴム製品を提供する。

1. ゴム成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量が700，000以上のスチレンブタジエンゴム（I）を少なくとも含み、かつ、ポリスチレン換算重量平均分子量が12，000以下の液状スチレンブタジエンゴム（II

）と、充填剤としてカーボンブラックを含む防振ゴム組成物であって、上記（Ⅰ）成分及び上記（ⅠⅠ）成分中のビニル結合含量の総量が、上記（Ⅰ）成分及び上記（ⅠⅠ）成分の合計１００質量％に対して２５質量％以上であり、上記カーボンブラックの配合量が上記ゴム成分１００質量部に対して４０質量部を超え、１１０質量部以下であることを特徴とする防振ゴム用ゴム組成物。

２．上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）のポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）が、５，０００以下である上記１記載の防振ゴム用ゴム組成物。

３．上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）の配合量は、上記スチレンブタジエンゴム（Ⅰ）１００質量部に対して３５質量部以上である上記１又は２記載の防振ゴム用ゴム組成物。

４．上記カーボンブラックは、ＪＩＳ Ｋ ６２１７－２：２００１に準拠した窒素吸着比表面積が９０～１５０ m^2/g である上記１～３のいずれかに記載の防振ゴム用ゴム組成物。

５．上記カーボンブラックが、ＳＡＦ級又はＩＳＡＦ級である上記１～４のいずれかに記載の防振ゴム用ゴム組成物。

６．上記１～５のいずれかに記載の防振ゴム用ゴム組成物からなる防振ゴム部材を構成要素として含む防振ゴム製品。

発明の効果

[0011] 本発明の防振ゴム用ゴム組成物によれば、低ロス領域のみならず高ロス領域においても高い耐久性を実現でき、良好な低動倍率を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の防振ゴム用ゴム組成物のゴム成分には、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が７００，０００以上のスチレンブタジエンゴム（Ⅰ）が含まれる。なお、本発明において、「ゴム成分」とは、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が１００，０００以上のゴム成分を指すものであり、

液状スチレンブタジエンゴムは含まれない。特に性状の規定がない場合は、 23°C で固体状のものを指す。

- [0013] 上記スチレンブタジエンゴム (I) は、防振ゴムのマトリックスとなり得る。上記スチレンブタジエンゴム (I) のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は、 $700,000$ 以上であり、好ましくは $800,000$ 以上、より好ましくは $850,000$ 以上であり、上限値は、特に制限はないが、好ましくは $1,500,000$ 以下である。この平均分子量が $700,000$ 以上であれば下記の液状スチレンブタジエンゴム (II) との分子の絡み合いが生じることにより耐亀裂成長性等の耐久性が高くなる。なお、上記のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: gel permeation chromatography)により得られたポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、後述する液状スチレンブタジエンゴム (II) のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) についても同様である。
- [0014] 上記スチレンブタジエンゴム (I) は、一般に、スチレンと1,3-ブタジエンとの共重合からなり、溶液重合や乳化重合により調製することができる。
- [0015] 上記スチレンブタジエンゴム (I) の「スチレン／ビニル」 (S_t/V_i) の成分比は質量比で、好ましくは $20\sim50/15\sim50$ 、より好ましくは $24\sim46/16\sim46$ である。なお、上記の「スチレン／ビニル」または「 S_t/V_i 」において、「スチレン (S_t)」は、対象とするスチレンブタジエンゴム中のスチレン含有量を意味し、「ビニル (V_i)」は、対象とするスチレンブタジエンゴム中のビニル結合含量、即ち、スチレンブタジエンゴムのポリマー鎖中に、1、2の位置に組み込まれたブタジエンの質量を意味する。上記の「スチレン／ビニル」 (S_t/V_i) の成分比は、厳密には、「スチレン (質量%) / ビニル (質量%)」または「 S_t (質量%) / V_i (質量%)」である。以下の記載においても同様である。
- [0016] 上記スチレンブタジエンゴム (I) のガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは $-60\sim-20^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-55\sim-20^{\circ}\text{C}$ である。また、上

記スチレンブタジエンゴム（Ⅰ）は、そのガラス転移温度（ T_g ）が後述するスチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）のガラス転移温度（ T_g ）より低いことが好ましい。

[0017] 本発明のゴム組成物には、ポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が12,000以下の液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）が含まれる。上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）は、防振ゴムのマトリックス相に分散するものである。上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）のポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは11,000以下、より好ましくは10,000以下であり、下限値は、特に制限はないが、好ましくは5,000以上、より好ましくは7,000以上、さらに好ましくは8,000以上、最も好ましくは9,000以上である。この平均分子量が12,000以下であれば、上記のスチレンブタジエンゴム（Ⅰ）との分子の絡み合いが生じることで、防振ゴム組成物を硬化後の防振ゴムの耐久性、例えば、耐亀裂成長性が向上する。

[0018] また、上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）のポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）については、好ましくは5,000以下、より好ましくは4,500以下であり、下限値は、好ましくは1,000以上である。

[0019] 上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）は、溶液重合や乳化重合により調製することができる。

[0020] 上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）の「スチレン／ビニル」（ St/Vi ）の含量比は質量比で、好ましくは20～30／20～75、より好ましくは25～30／50～70である。

[0021] 上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは $-70^{\circ}C$ ～ $-10^{\circ}C$ 、より好ましくは $-30^{\circ}C$ ～ $-15^{\circ}C$ である。また、上記スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）は、そのガラス転移温度（ T_g ）が上記のスチレンブタジエンゴム（Ⅰ）のガラス転移温度（ T_g ）より高いことが好ましい。上記液状スチレンブタジエンゴム（ⅠⅠ）の T_g と上記スチレンブタジエンゴム（Ⅰ）の T_g との差は $30^{\circ}C$ 以内が好ましく、より

好ましくは25℃以内、さらに好ましくは22℃以内、より更に好ましくは18℃以内、最も好ましくは15℃以内である。

[0022] 上記(Ⅰ)成分及び上記(ⅠⅠ)成分中のビニル結合含量の総量については、(Ⅰ)及び(ⅠⅠ)成分の分子の絡み合い及び耐久性向上の点から、上記(Ⅰ)成分及び上記(ⅠⅠ)成分の合計100質量%に対して25質量%以上であり、好ましくは27質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上である。

[0023] また、液状スチレンブタジエンゴム(ⅠⅠ)の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、20質量部以上であることが好ましく、より好ましくは25質量部以上である。

[0024] また、上記(Ⅰ)成分と上記(ⅠⅠ)成分との配合割合は(Ⅰ)/(ⅠⅠ)(質量比)で100/40~100/30であることが好適であり、より好ましくは100/40~100/35である。

[0025] 上記の(Ⅰ)成分及び(ⅠⅠ)成分以外のゴム成分を配合することができ、例えば、ジエン系ゴムを含有してもよい。ジエン系ゴムとしては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、天然ゴム(NR)；ブタジエンゴム(BR)、イソプレングム、スチレン-イソプレン共重合体、クロロプレングム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリレートブタジエンゴム等のジエン系合成ゴム；エポキシ化天然ゴム等の天然ゴム又はジエン系合成ゴムの分子鎖末端が変性されたもの等が挙げられる。

[0026] 本発明の防振ゴム組成物は、上記のジエン系ゴム(ⅠⅠⅠ)の1種単独又は2種以上を含むことが好適である。上記のジエン系ゴム(ⅠⅠⅠ)の中でも、天然ゴム、ブタジエンゴム、及びスチレン-ブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、少なくとも天然ゴムを含むことがより好ましい。例えば、本発明の防振ゴム組成物は、ジエン系ゴム(ⅠⅠⅠ)として、天然ゴムを単独で含んでもよいし、天然ゴム及びブタジエンゴムを含んでもよい。

[0027] 本発明のゴム組成物において、天然ゴム等の上記ジエン系ゴム（１１１）を含む場合、上記（１）成分と該ジエン系ゴム（１１１）との配合割合（１）／（１１１）については、例えば、ＳＢＲ／ＮＲの場合、質量比で１００／０～５０／５０が好ましく、９０／１０～６０／４０がより好ましく、９０／１０～７０／３０がさらに好ましい。

[0028] 本発明の防振ゴム組成物はジエン系ゴム（１１１）以外のゴム（他のゴム）を含んでいてもよいが、本発明の効果を損なわない観点から、スチレンブタジエンゴム（１）とジエン系ゴム（１１１）と他のゴムとの全ゴム中における、スチレンブタジエンゴム（１）及びジエン系ゴムの含有量は、ゴム全質量に対して、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることが更に好ましく、１００質量％であることが特に好ましい。

[0029] 他のゴムとしては、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ、ＥＰＤＭ）、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム等が挙げられ、これらの１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用することができる。他のゴムの全ゴム中の含有量は、本発明の効果を損なわない観点から、ゴム全質量に対して、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましく、０質量％であることが特に好ましい。

[0030] 本発明のゴム組成物には、充填材として、カーボンブラックを配合することができる。カーボンブラックとしては、公知のものを使用することができる。また、カーボンブラックの窒素吸着比表面積については、ＪＩＳ Ｋ ６２１７－２：２００１に準拠して、その窒素吸着比表面積が９０～１５０ m^2/g であることが好ましく、より好ましくは１１０～１５０ m^2/g 、さらに好ましくは１３０～１５０ m^2/g である。

[0031] 上記カーボンブラックとしては、例えば、ＳＲＦ級、ＧＰＦ級、ＦＥＦ級、ＨＡＦ級、ＩＳＡＦ級、ＳＡＦ級、ＦＴ級、ＭＴ級等のカーボンブラックを挙げることができるが、特に、高ロス性と耐久性との両立の点から、ＳＡ

F級又はISAF級を好適に用いることができる。

[0032] また、これらのカーボンブラックは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらカーボンブラックの配合量は、用いるカーボンブラックの種類に応じて適宜選定されるが、高ロス性と耐久性との両立、更には低動倍率の維持の点から、上記ゴム成分100質量部に対して40質量部を超えるものであり、好ましくは45質量部以上、より好ましくは50質量部以上である。上限値としては、110質量部以下であり、好ましくは100質量部以下である。

[0033] 本発明のゴム組成物には、硫黄を配合することができる。硫黄の総配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部であり、好ましくは0.3～3.0質量部である。

[0034] 本発明のゴム組成物には、加硫促進剤を配合することができる。加硫促進剤としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のベンゾチアゾール系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤；テトラメ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、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸塩系；その他ジアルキルジチオリン酸亜鉛などを挙げることができる。

[0035] 上記の加硫促進剤については、スルフェンアミド系、チウラム系、チアゾール系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸塩系等の1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加硫挙動（速度）の調整等のため、加硫促進能力が比較的高いチウラム系及び／又はチアゾール系と、加硫促進能力が比較的中～低程度のグアニジン系及び／又はスルフェンアミド系の加硫促進剤とを組み合わせることが好適に採用される。具体的には、テトラメ

チルチウラムジスルフィドとN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドとの組合せ、テトラブチルチウラムジスルフィドとN-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドとの組合せ、ジベンゾチアジルスルフィドとジフェニルグアニジンとの組合せ等が挙げられる。加硫促進剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.2~10質量部である。

[0036] 本発明においては、亜鉛華（ZnO）や脂肪酸等の助剤を配合することができる。脂肪酸としては飽和、不飽和あるいは直鎖状、分岐状のいずれの脂肪酸であってもよく、脂肪酸の炭素数としても特に制限されるものではないが、例えば炭素数1~30、好ましくは15~30の脂肪酸、より具体的にはシクロヘキサン酸（シクロヘキサンカルボン酸）、側鎖を有するアルキルシクロペンタン等のナフテン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸（ネオデカン酸等の分岐状カルボン酸を含む）、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）等の飽和脂肪酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸、ロジン、トール油酸、アビエチン酸等の樹脂酸などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、亜鉛華及びステアリン酸を好適に用いることができる。これらの助剤の配合量はゴム成分100質量部に対し、好ましくは1~10質量部、より好ましくは2~7質量部である。配合量が10質量部を超えると、作業性の悪化及び動倍率の悪化等を招くおそれがあり、1質量部未満になると、加硫遅延等のおそれがある。

[0037] オイルは、公知のものを使用でき、特に制限されないが、具体的には、アロマトニック油、ナフテン油、パラフィン油等のプロセスオイルや、やし油等の植物油、アルキルベンゼンオイル等の合成油、ヒマシ油等を使用できる。本発明においては、ナフテン油を好適に用いることができる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オイルの配合量は、特に制限されないが、混練作業性の点から、ゴム成分100質量部に対

し、好ましくは0.1質量部以上であり、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上、よりさらに好ましくは15質量部以上、最も好ましくは20質量部以上であり、下限値としては、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは35質量部以下である。なお、油展されたゴムを上記ゴム成分に用いる場合は、該ゴムに含有されるオイルと、混合時に別途添加されるオイルとの合計量が上記範囲となればよい。

[0038] 樹脂としては、フェノール樹脂、ロジン樹脂、DCPD樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、脂環系石油樹脂、C5系石油樹脂とC9系石油樹脂とを共重合させた樹脂、キシレン樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、ポリエステルポリオール樹脂およびこれらの樹脂の変性樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂が例示される。これらの樹脂は、上記ゴム成分100質量部に対して樹脂を10質量部未満の範囲で配合することができ、好ましくは上記ゴム成分100質量部に対して0質量部である。即ち、上記ゴム組成物には上記樹脂を含まなくてもよいことが好ましい。

[0039] 老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されないが、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤などを挙げることができる。老化防止剤は1種又は2種以上を併用することができる。老化防止剤の配合量はゴム成分100質量部に対し、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.3～5質量部である。

[0040] また、上記ゴム成分に対して、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、ゴム工業で通常使用されているワックス類、酸化防止剤（老化防止剤）、充填剤、発泡剤、可塑剤、オイル、滑剤、粘着付与剤、石油系樹脂、紫外線吸収剤、分散剤、相溶化剤、均質化剤、加硫遅延剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0041] 本発明のゴム組成物を得る際、上記各成分の配合方法に特に制限はなく、全ての成分原料を一度に配合して混練しても良いし、2段階あるいは3段階に分けて各成分を配合して混練を行ってもよい。なお、混練に際してはロー

ル、インターナルミキサー、バンバリーローター等の混練機を用いることができる。更に、シート状や帯状等に成形する際には、押出成型機、プレス機等の公知の成型機を用いればよい。

[0042] また、上記ゴム組成物を硬化させる際の加硫条件としては、特に限定されるものはないが、通常140～180℃で、5～120分間の加硫条件を採用することができる。

[0043] 本発明の防振ゴム製品は、防振ゴム用ゴム組成物からなる防振ゴム部材を構成要素として含む。防振ゴム製品は、通常、ゴム材と金属・樹脂等の別部材とを接触させた構成部材であり、未加硫ゴム組成物と上記別部材とを、必要に応じて接着剤を用いて加熱加圧することにより、上記ゴム組成物を加硫すると同時に、この加硫ゴムと上記別部材とを接着・一体化させた防振ゴム製品を得ることができる。防振ゴム製品は、加硫ゴムと金属との間、或いは、加硫ゴムと樹脂との間に、各種接着剤を介在させてよいし、接着剤を用いずに嵌合等により直接一体化させることができる。

[0044] 防振ゴム製品としては、例えば、車両用防振ゴム製品、鉄道用防振ゴム製品、空気ばね、エアスリーブ及び自動車用防振ゴム製品等のゴム製品が挙げられる。このうち自動車用防振ゴム製品として、具体的には、トーショナルダンパー、エンジンマウント、トルクロッド、液封マウント、アップーマウント、ストラットマウント、バンパーストッパー、マフラーハンガー、内外筒ブッシュ、サスペンションブッシュ、ダンパー、カップリング、センターサポート、キャビンマウント、メンバーマウント、トーコレクトブッシュ及びスタビライザーブッシュなどに好適に適用される。

実施例

[0045] 以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0046] 〔実施例1，実施例3〕

表1に示す配合組成で混練し、実施例1及び実施例3の各例の防振ゴム用ゴム組成物を所定の条件で所定の形状に加硫硬化させ、成型物を作製した。

得られた成型物を本発明の防振ゴムの評価体とした。得られた成型物について、耐久性、高ロス性及び動倍率（ K_d/K_s ）を下記内容により評価した。その結果を表2に記載する。

[0047] [実施例2、比較例1～4]

表1に示す配合組成で混練し、実施例2及び比較例1～4の各例の防振ゴム用ゴム組成物を所定の条件で所定の形状に加硫硬化させ、成型物を作製する。得られた成型物を本発明の防振ゴムの評価体とする。得られた成型物について、耐久性、高ロス性及び動倍率（ K_d/K_s ）を下記内容により予測評価する。その結果を表2に記載する。

[0048] [動倍率（ K_d/K_s ）]

試料となるゴム組成物を、プレス成形（加硫）して円筒状の試験片（直径8mm、高さ6mm）を作製し、この試験片について、動的粘弾性試験機（商品名「Eplexor 500N」、GABO社製）を用い、試験温度35℃で下記の方法で、JIS K 6385:2012に準拠して、静バネ定数（ K_s ）、100Hzで測定した動バネ定数（ K_d ）及び動倍率（ K_d/K_s ）を測定した。比較例1で求められた動倍率（ K_d/K_s ）を100としてインデックス（指数）表示とした。このインデックスの数字が低い程、低動倍率性に優れていることを示す。

[0049] [高ロス性（ $\tan \delta$ /ヒステリシスロス）]

上記動的粘弾性試験機により、JIS K 6385:2012に準拠して測定した。比較例1で求められた $\tan \delta$ を100としてインデックス（指数）表示とした。このインデックスの数字が高い程、高ロス性に優れていることを示す。

[0050] [耐久性（伸長疲労耐久性）]

各実施例、比較例で得られたサンプルについて、ダンベル状試験片作成し、35℃で100～300%の一定歪で繰り返し疲労を与え、試験片が破断するまでの繰り返し回数を測定した。各試験ひずみで試験片に与えられた入力エネルギーと各試験ひずみでの破断回数からエネルギー—破断回数換算式

を算出した。この換算式により入力エネルギーが 1 MPa の時の破断回数換算値を耐亀裂成長性として、各それぞれの実施例、比較例のサンプルについて求めた。比較例 1 で求められた破断回数換算値を 100 としてインデックス（指数）表示とした。このインデックスの数字が高い程、耐伸張疲労性に優れていることを示す。

[0051] 表 2 中のゴム配合についての詳細は下記の通りである。

[0052] 天然ゴム（NR）

天然ゴム（NR）：「RSS #3」

[0053] スチレンブタジエンゴム（SBR）

各例に用いたスチレンブタジエンゴムは下記表のとおりである。

[0054] [表1]

スチレンブタジエンゴム	No.1	No.2	No.3	No.4
Mw	890,000	900,000	400,000	10,000
Mn	350,000	340,000	150,000	4,500
St/Vi比	46/16	40/16	46/19	25/70
Tg（℃）	-22	-35	-25	-15
重合方法	乳化重合	乳化重合	乳化重合	乳化重合

[0055] 上記の No. 1～No. 4 の製品名は下記のとおりである。

「No. 1」「No. 2」：JSR 製の乳化重合 SBR

「No. 3」：JSR 製「#0202」

「No. 4」：CRAY VALLEY 社製の「Ricon（登録商標）100」

[0056] カーボンブラック

ISAF 級カーボンブラック：旭カーボン社製、商品名「#80」（平均粒径：22 nm、窒素吸収比表面積：115 m²/g、DBP 給油量（A 法）：113 ml/100 g

[0057] 亜鉛華

三井金属鉱業株式会社製、酸化亜鉛ⅠⅠ種

老化防止剤：RD

2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業社製「ノクラック224」

老化防止剤：6C

N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、精工化学(株)製「オゾン6C」

樹脂

住友ベークライト社製「スミライトレジン217」

オイル

プロセスオイル、出光興産社製「ダイアナプロセスNH-70S」

硫黄

オイル硫黄：細井化学工業社製「HK200-5」

加硫促進剤：CZ

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、大内新興化学社製「ノクセラーCZ-G」

加硫促進剤：DM

ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、大内新興化学社製「ノクセラーDM-P」

[0058]

[表2]

				実施例			比較例			
				1	2	3	1	2	3	4
配合成分 (質量部)	ゴム成分	天然ゴム		20	20	20	20	20	20	20
		スチレンブタジエンゴム (I)	No.1	80		80			80	80
			No.2		80					
		スチレンブタジエンゴム (I)	No.3				80	80		
	液状スチレンブタジエンゴム (II)	No.4	30	30	30	48	48	13	-	
	カーボンブラック		50	50	100	50	100	50	50	
	ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	
	亜鉛華		1	1	1	1	1	1	1	
	老化防止剤 RD		1	1	1	1	1	1	1	
	老化防止剤 6C		1	1	1	1	1	1	1	
	樹脂							30		
	オイル		30	30	30	0	0	30	60	
	硫黄		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	加硫促進剤: CZ		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
	加硫促進剤: DM		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
スチレンブタジエンゴム全量中の ビニル結合含量が占める割合 (wt%)				26	26	26	33	33	19	13
動倍率	動倍率			6.2	5.7	14.5	8.6	16.7	18.5	4.5
	動倍率 (インデックス)			72	66	169	100	194	215	52
高ロス性	tan δ			0.418	0.301	0.533	0.471	0.530	0.450	0.290
	tan δ (インデックス)			89	64	113	100	112	96	62
耐久性	伸張疲労耐久性			16,200	14,200	26,300	4,700	6,100	9,000	4,200
	伸張疲労耐久性 (インデックス)			115	113	120	100	103	108	99

[0059] 上記表2の結果より、実施例1～3は、スチレンブタジエンゴム (I) のポリスチレン換算重量平均分子量が70万より小さいものを用いた比較例1, 2に比べて低動倍率及び耐久性に優れている。

また、実施例1～3は、樹脂を用いた比較例3に比べると、低動倍率及び耐久性に優れている。

さらに、実施例1～3は、液状SBRを配合しない比較例4に比べると、高ロス領域で耐久性に優れている。比較例4は、ゴムのロス ($\tan \delta$) が小さい。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分として、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 7 0 0, 0 0 0 以上のスチレンブタジエンゴム (I) を少なくとも含み、かつ、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) が 1 2, 0 0 0 以下の液状スチレンブタジエンゴム (II) と、充填剤としてカーボンブラックを含む防振ゴム組成物であって、上記 (I) 成分及び上記 (II) 成分中のビニル結合含量の総量が、上記 (I) 成分及び上記 (II) 成分の合計 1 0 0 質量%に対して 2 5 質量%以上であり、上記カーボンブラックの配合量が上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対して 4 0 質量部を超え、1 1 0 質量部以下であることを特徴とする防振ゴム用ゴム組成物。
- [請求項2] 上記液状スチレンブタジエンゴム (II) のポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) が、5, 0 0 0 以下である請求項 1 記載の防振ゴム用ゴム組成物。
- [請求項3] 上記液状スチレンブタジエンゴム (II) の配合量は、上記スチレンブタジエンゴム (I) 1 0 0 質量部に対して 3 5 質量部以上である請求項 1 又は 2 記載の防振ゴム用ゴム組成物。
- [請求項4] 上記カーボンブラックは、J I S K 6 2 1 7 - 2 : 2 0 0 1 に準拠した窒素吸着比表面積が 9 0 ~ 1 5 0 m^2/g である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の防振ゴム用ゴム組成物。
- [請求項5] 上記カーボンブラックが、S A F 級又は I S A F 級である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の防振ゴム用ゴム組成物。
- [請求項6] 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の防振ゴム用ゴム組成物からなる防振ゴム部材を構成要素として含む防振ゴム製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 9/06 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i FI: C08L9/06; C08K3/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L9/06; C08K3/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-253056 A (JSR CORPORATION) 10.09.2003 (2003-09-10) claims, paragraphs [0027], [0028], example 8</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-325311 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 24.11.2005 (2005-11-24) entire text</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/117155 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 20.06.2019 (2019-06-20) claims</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2003-253056 A (JSR CORPORATION) 10.09.2003 (2003-09-10) claims, paragraphs [0027], [0028], example 8	1-6	A	JP 2005-325311 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 24.11.2005 (2005-11-24) entire text	1-6	P, A	WO 2019/117155 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 20.06.2019 (2019-06-20) claims	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2003-253056 A (JSR CORPORATION) 10.09.2003 (2003-09-10) claims, paragraphs [0027], [0028], example 8	1-6												
A	JP 2005-325311 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 24.11.2005 (2005-11-24) entire text	1-6												
P, A	WO 2019/117155 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 20.06.2019 (2019-06-20) claims	1-6												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 07 May 2020 (07.05.2020)		Date of mailing of the international search report 19 May 2020 (19.05.2020)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/008254

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-253056 A	10 Sep. 2003	US 2003/0130402 A1 claims, paragraphs [0082], [0083], example 8 EP 1323777 A1 CN 1428366 A (Family: none)	
JP 2005-325311 A	24 Nov. 2005	(Family: none)	
WO 2019/117155 A1	20 Jun. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 9/06(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i FI: C08L9/06; C08K3/04														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L9/06; C08K3/04														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2003-253056 A（ジェイエスアール株式会社）10.09.2003（2003 - 09 - 10） 特許請求の範囲, [0027], [0028], 実施例8	1-6												
A	JP 2005-325311 A（株式会社ブリヂストン）24.11.2005（2005 - 11 - 24） 文献全体	1-6												
P, A	WO 2019/117155 A1（株式会社ブリヂストン）20.06.2019（2019 - 06 - 20） 請求の範囲	1-6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 07.05.2020	国際調査報告の発送日 19.05.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008254

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-253056	A	10.09.2003	US 2003/0130402 A1 特許請求の範囲,[0082], [0083], 実施例8 EP 1323777 A1 CN 1428366 A	
JP	2005-325311	A	24.11.2005	(ファミリーなし)	
WO	2019/117155	A1	20.06.2019	(ファミリーなし)	