

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7553258号
(P7553258)

(45)発行日 令和6年9月18日(2024.9.18)

(24)登録日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L	7/00
C 0 8 K	3/013(2018.01)	C 0 8 K	3/013
C 0 8 K	5/24 (2006.01)	C 0 8 K	5/24
C 0 8 K	5/36 (2006.01)	C 0 8 K	5/36
C 0 8 K	5/25 (2006.01)	C 0 8 K	5/25
請求項の数 11 (全16頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-55853(P2020-55853)	(73)特許権者	000219602 住友理工株式会社 愛知県小牧市東三丁目 1 番地
(22)出願日	令和2年3月26日(2020.3.26)	(74)代理人	100079382 弁理士 西藤 征彦
(65)公開番号	特開2021-155526(P2021-155526 A)	(74)代理人	100123928 弁理士 井▲崎▼ 愛佳
(43)公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(74)代理人	100136308 弁理士 西藤 優子
審査請求日	令和4年12月5日(2022.12.5)	(72)発明者	岡久 正志 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 住友理工 株式会社内
前置審査		(72)発明者	笠井 誠司 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 住友理工 株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 防振ゴム組成物および防振ゴム部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の（Ａ）からなるゴム成分とともに、下記の（Ｂ）～（Ｅ）成分を含有し、（Ｃ）成分の含有割合が、（Ａ）成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ～ 5 . 0 重量部の範囲であり、（Ｄ）成分の含有割合が、（Ａ）成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 ～ 1 重量部の範囲であり、（Ｃ）成分と（Ｄ）成分との重量比（Ｃ：Ｄ）が、 1 ： 6 0 ～ 5 0 ： 1 であることを特徴とする防振ゴム組成物。

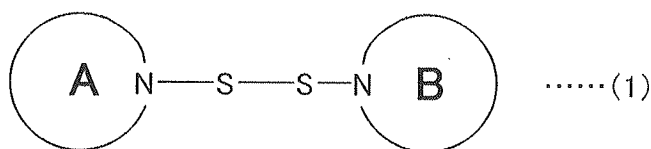
（Ａ）天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。

（Ｂ）充填材。

（Ｃ）ヒドラジド化合物。

（Ｄ）下記の一般式（１）に示すジスルフィド化合物。

【化 1】



[上記一般式 (1) において、環 A、環 B は、炭素数 4 ～ 24 の含窒素複素環基を示す。]

10

(E) 硫黄系加硫剤。

【請求項 2】

上記ヒドラジド化合物 (C) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 100 重量部に対して 0.1 ～ 5.0 重量部の範囲である、請求項 1 記載の防振ゴム組成物。

【請求項 3】

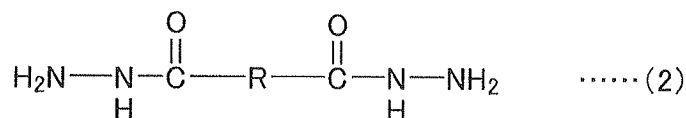
上記ジスルフィド化合物 (D) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 100 重量部に対して 0.5 ～ 1 重量部の範囲である、請求項 1 または 2 記載の防振ゴム組成物。

20

【請求項 4】

上記ヒドラジド化合物 (C) が、下記の一般式 (2) に示すジヒドラジド化合物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

【化 2】



30

[上記一般式 (2) において、R は、炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキレン基、またはフェニレン基を示す。]

【請求項 5】

上記ヒドラジド化合物 (C) が、アジピン酸ジヒドラジドおよびイソフタル酸ジヒドラジドから選ばれた少なくとも一方である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

40

【請求項 6】

上記ジスルフィド化合物 (D) が、4, 4'-ジチオジモルホリンおよびジチオジカプロラクタムから選ばれた少なくとも一方である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 7】

上記充填材 (B) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 100 重量部に対して 5 ～ 100 重量部の範囲である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 8】

上記充填材 (B) が、カーボンブラックおよびシリカからなる群から選ばれた少なくとも一つである、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

50

【請求項 9】

上記充填材（Ｂ）が、ＦＥＦ級カーボンプラックである、請求項１～７のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 10】

上記充填材（Ｂ）が、カーボンプラックおよびシリカからなり、その重量比が、カーボンプラック：シリカ＝８：２～２：８である、請求項１～７のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物。

【請求項 11】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の防振ゴム組成物の加硫体からなることを特徴とする防振ゴム部材。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、自動車、電車等の車両等における防振用途に用いられる防振ゴム組成物および防振ゴム部材に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

防振ゴムの技術分野においては、高耐久性や、静粛性を高めるために低動倍率化（動倍率〔動的ばね定数（ K_d ）／静的ばね定数（ K_s ）〕の値を小さくすること）等が要求される。

20

そのようななか、ゴム組成物中にヒドラジド化合物を加えることにより、低動倍率化等を図る手法が模索されている（例えば、特許文献１および２参照）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特開２０１０－１２１０８２号公報

【文献】特開２００１－１７２４３５号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

30

ところで、防振ゴムには、熱過酷地での使用等を考慮し、耐熱性も要求される。従来、防振ゴムのポリマーには、天然ゴム等のジエン系ゴムが使用されており、その加硫剤としては、一般に硫黄系の加硫剤が用いられるが、このような防振ゴムは耐熱性に問題がある。

上記のような防振ゴムにおいて、耐熱性を向上させるには、通常、硫黄を減らすのが効果的であるが、硫黄を減らすと、耐久性や動倍率の悪化に繋がる。

そのため、耐久性を維持しつつ、耐熱性と低動倍率化とを高度に両立することが従来より求められているが、上記特許文献のように、ゴム組成物中にヒドラジド化合物を加えただけでは、これらの問題を十分に解決するには至っていないのが現状である。

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐熱性と低動倍率化とを高度に両立することができる防振ゴム組成物および防振ゴム部材の提供を、その目的とする。

40

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、天然ゴムを主成分とするジエン系ゴムをゴム成分とする、硫黄加硫系の防振ゴム組成物において、ヒドラジド化合物とともに、含窒素複素環基を両末端に有する特定のジスルフィド化合物を併用することを想起した。上記特定のジスルフィド化合物は、上記ヒドラジド化合物と併用することにより、そのジスルフィドの開裂反応を起こしやすくなる。そして、天然ゴム中で、上記のようにして開裂反応が促進されたジスルフィド化合物によって効率よくモノスルフィドやジスルフィドの架橋を形成できるため、耐久性や動倍率の悪化を最小限

50

に抑えつつ、耐熱性の向上を図ることができることを突き止めた。さらに、上記ヒドラジド化合物により、低動倍率化も図ることができることから、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、上記の目的を達成するために、以下の [1] ~ [1 2] を、その要旨とする。

[1] 下記の (A) からなるゴム成分とともに、下記の (B) ~ (E) 成分を含有することを特徴とする防振ゴム組成物。

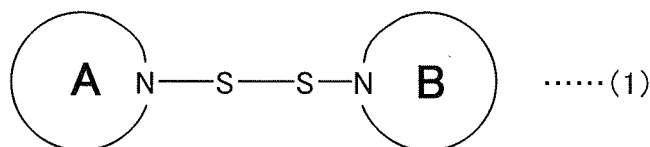
(A) 天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。

(B) 充填材。

(C) ヒドラジド化合物。

(D) 下記の一般式 (1) に示すジスルフィド化合物。

【化 1 】



[上記一般式 (1) において、環 A、環 B は、炭素数 4 ~ 2 4 の含窒素複素環基を示す。]

(E) 硫黄系加硫剤。

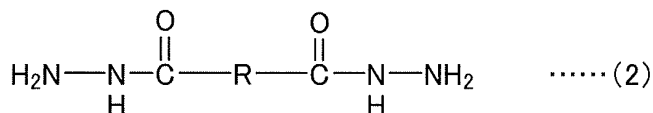
[2] 上記ヒドラジド化合物 (C) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 . 0 重量部の範囲である、[1] に記載の防振ゴム組成物。

[3] 上記ジスルフィド化合物 (D) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 ~ 5 . 0 重量部の範囲である、[1] または [2] に記載の防振ゴム組成物。

[4] 上記ヒドラジド化合物 (C) とジスルフィド化合物 (D) との重量比 (C : D) が、1 : 6 0 ~ 5 0 : 1 である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[5] 上記ヒドラジド化合物 (C) が、下記の一般式 (2) に示すジヒドラジド化合物である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

【化 2 】



[上記一般式 (2) において、R は、炭素数 1 ~ 3 0 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 3 0 のシクロアルキレン基、またはフェニレン基を示す。]

[6] 上記ヒドラジド化合物 (C) が、アジピン酸ジヒドラジドおよびイソフタル酸ジヒドラジドから選ばれた少なくとも一方である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[7] 上記ジスルフィド化合物 (D) が、4 , 4 ' - ジチオジモルホリンおよびジチオジ

カプロラクタムから選ばれた少なくとも一方である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[8] 上記充填材 (B) の含有割合が、上記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 1 0 0 重量部の範囲である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[9] 上記充填材 (B) が、カーボンブラックおよびシリカからなる群から選ばれた少なくとも一つである、[1] ~ [8] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[1 0] 上記充填材 (B) が、F E F 級カーボンブラックである、[1] ~ [8] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

[1 1] 上記充填材 (B) が、カーボンブラックおよびシリカからなり、その重量比が、カーボンブラック：シリカ = 8 : 2 ~ 2 : 8 である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の防振ゴム組成物。

10

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれかに記載の防振ゴム組成物の加硫体からなることを特徴とする防振ゴム部材。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

以上のことから、本発明の防振ゴム組成物は、耐熱性と低動倍率化とを高度に両立することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。ただし、本発明は、この実施の形態に限られるものではない。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の防振ゴム組成物は、先に述べたように、下記の (A) からなるゴム成分とともに、下記の (B) ~ (E) 成分を含有する。

(A) 天然ゴムを主成分とするジエン系ゴム。

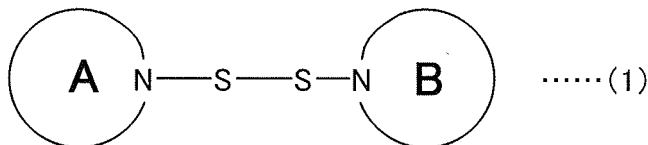
(B) 充填材。

(C) ヒドラジド化合物。

(D) 下記の一般式 (1) に示すジスルフィド化合物。

【化 3 】

30



[上記一般式 (1) において、環 A、環 B は、炭素数 4 ~ 2 4 の含窒素複素環基を示す。]

40

(E) 硫黄系加硫剤。

【 0 0 1 1 】

〔ジエン系ゴム (A) 〕

上記のように、本発明の防振ゴム組成物においては、そのゴム成分として、天然ゴム (N R) を主成分とするジエン系ゴム (A) が用いられる。ここで、「主成分」とは、上記ジエン系ゴム (A) の 5 0 重量 % 以上が天然ゴムであるものを示し、上記ジエン系ゴム (A) が天然ゴムのみからなるものも含める趣旨である。このように、天然ゴムを主成分とすることにより、強度や低動倍率化の点で優れるようになる。

また、天然ゴム以外のジエン系ゴムとしては、例えば、ブタジエンゴム (B R)、スチレン - ブタジエンゴム (S B R)、クロロプレンゴム (C R)、イソプレンゴム (I R)

50

、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (N B R) 、エチレン - プロピレン - ジエンゴム (E P D M) 、ブチルゴム (I I R) 等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、ブタジエンゴム (B R) 、イソプレンゴム (I R) が、天然ゴムとの併用によって、優れた防振ゴム性能を発揮することができるため、より好ましい。

【 0 0 1 2 】

〔 充填材 (B) 〕

上記充填材 (B) としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム等が、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。好ましくは、カーボンブラック、シリカである。なかでも、振動特性の観点から、カーボンブラックがより好ましい。そして、上記充填材 (B) の 5 0 重量 % 以上がカーボンブラックであることが望ましく、上記充填材 (B) の 9 0 重量 % 以上がカーボンブラックであることがより望ましい。

10

【 0 0 1 3 】

上記カーボンブラックとしては、例えば、 S A F 級 , I S A F 級 , H A F 級 , M A F 級 , F E F 級 , G P F 級 , S R F 級 , F T 級 , M T 級等の種々のグレードのカーボンブラックが用いられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、振動特性・耐疲労性の観点から、 F E F 級カーボンブラックが好ましく用いられる。

【 0 0 1 4 】

そして、耐久性と低動倍率化の観点から、上記カーボンブラックは、ヨウ素吸着量が 1 0 ~ 1 1 0 m g / g であり、また、 D B P 吸油量 (ジブチルフタレート吸油量) が 2 0 ~ 1 8 0 m l / 1 0 0 g であることが好ましい。

20

なお、上記カーボンブラックのヨウ素吸着量は、 J I S K 6 2 1 7 - 1 (A 法) に準拠して測定された値である。また、上記カーボンブラックの D B P 吸油量は、 J I S K 6 2 1 7 - 4 に準拠して測定された値である。

【 0 0 1 5 】

上記シリカとしては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ等が用いられる。そして、これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 1 6 】

そして、より一層、高耐久性、低動倍率化等を達成する観点から、上記シリカの B E T 比表面積は、 5 0 ~ 3 2 0 m² / g であることが好ましく、 7 0 ~ 2 3 0 m² / g であることがより好ましい。

30

なお、上記シリカの B E T 比表面積は、例えば、試料を 2 0 0 で 1 5 分間脱気した後、吸着気体として混合ガス (N₂ : 7 0 % , H e : 3 0 %) を用いて、 B E T 比表面積測定装置 (マイクロデータ社製、 4 2 3 2 - I I) により測定することができる。

【 0 0 1 7 】

なお、上記充填材 (B) として、カーボンブラックとシリカのみを併用する場合において、その割合を、重量比で、カーボンブラック : シリカ = 8 : 2 ~ 2 : 8 の割合で含有することが、耐疲労性の観点から好ましい。同様の観点から、上記の場合において、より好ましくは、カーボンブラック : シリカ = 4 : 6 ~ 2 : 8 の割合で含有することであり、さらに好ましくは、カーボンブラック : シリカ = 3 : 7 ~ 2 : 8 の割合で含有することである。

40

【 0 0 1 8 】

そして、上記充填材 (B) 全体の含有量は、耐疲労性の観点から、前記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対し、 5 ~ 1 0 0 重量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 重量部の範囲、さらに好ましくは 1 5 ~ 7 5 重量部の範囲である。

【 0 0 1 9 】

〔 ヒドラジド化合物 (C) 〕

上記ヒドラジド化合物 (C) としては、モノヒドラジド化合物、ジヒドラジド化合物等が、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

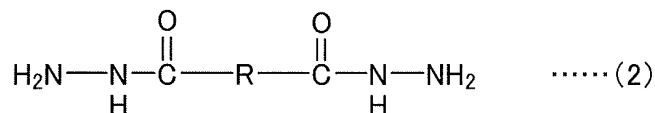
なかでも、充填材 (B) の分散性を向上させることができ、動倍率の上昇を効果的に抑えることができることから、下記の一般式 (2) に示すジヒドラジド化合物が好ましく用

50

いられる。

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



〔上記一般式（２）において、Rは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、またはフェニレン基を示す。〕

10

【 0 0 2 1 】

上記一般式（２）において、Rは、好ましくは、炭素数４～１２のアルキレン基、フェニレン基である。

【 0 0 2 2 】

ここで、前記モノヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、プロピオン酸ヒドラジド、チオカルボヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、３ - ヒドロキシ - ２ - ナフトエ酸ヒドラジド、p - トルエンスルホニルヒドラジド、アミノベンズヒドラジド、４ - ピリジンカルボン酸ヒドラジド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、低動倍率化の観点から、３ - ヒドロキシ - ２ - ナフトエ酸ヒドラジドが好ましい。

20

【 0 0 2 3 】

また、前記ジヒドラジド化合物の具体例としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、低動倍率化の観点から、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドが好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

上記ヒドラジド化合物（Ｃ）の含有量は、低動倍率化等の観点から、前記ジエン系ゴム（Ａ）１００重量部に対し、０．０１～５．０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．１～５．０重量部、さらに好ましくは０．３～３．０重量部の範囲である。

【 0 0 2 5 】

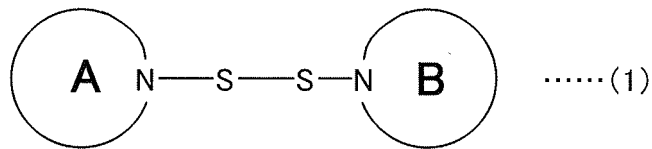
〔ジスルフィド化合物（Ｄ）〕

上記ジスルフィド化合物（Ｄ）としては、下記の一般式（１）に示すジスルフィド化合物が用いられる。

【 0 0 2 6 】

40

【化 5】



[上記一般式(1)において、環A、環Bは、炭素数4～24の含窒素複素環基を示す。]

10

【0027】

上記一般式(1)において、環Aおよび環Bは、同じであっても異なってもよい。また、上記環Aおよび環Bは、上記のように炭素数4～24の含窒素複素環基であり、好ましくは炭素数4～20の含窒素複素環基、より好ましくは炭素数4～16の含窒素複素環基である。

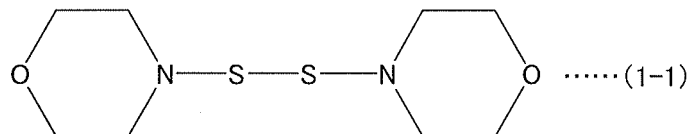
【0028】

上記ジスルフィド化合物(D)は、例えば、下記の化学式(1-1)に示す4,4'-ジチオジモルホリン(DTDM)、下記の化学式(1-2)に示すジチオジカプロラクタム(DTDC)等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、耐熱性等の観点から、4,4'-ジチオジモルホリン、ジチオジカプロラクタムが好ましい。

20

【0029】

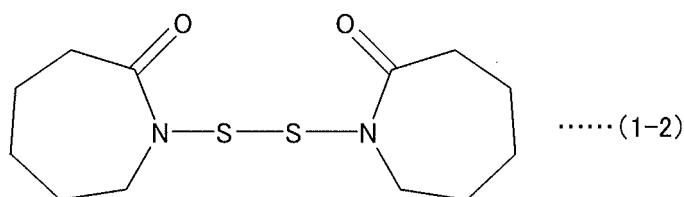
【化 6】



30

【0030】

【化 7】



40

【0031】

なお、前記ヒドラジド化合物(C)と上記ジスルフィド化合物(D)の割合を、重量比で、ヒドラジド化合物(C)：ジスルフィド化合物(D) = 1：60～50：1の割合で

50

含有することが、本発明の課題を解決する観点から好ましい。同様の観点から、より好ましくは、ヒドラジド化合物（Ｃ）：ジスルフィド化合物（Ｄ）＝１：４～５０：３の割合で含有することであり、さらに好ましくは、ヒドラジド化合物（Ｃ）：ジスルフィド化合物（Ｄ）＝１：４～１０：１の割合で含有することである。

【００３２】

そして、上記ジスルフィド化合物（Ｄ）の含有量は、本発明の課題を解決する観点から、前記ジエン系ゴム（Ａ）１００重量部に対し、０．３～５．０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～５．０重量部、さらに好ましくは０．５～３．０重量部の範囲である。

【００３３】

〔硫黄系加硫剤（Ｅ）〕

上記硫黄系加硫剤（Ｅ）としては、例えば、硫黄（粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄）等の硫黄含有化合物（但し、前記（Ｄ）成分を含めたジスルフィド化合物や、加硫剤として機能しないもの（加硫促進剤、加硫助剤等）は除かれる）等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【００３４】

また、上記硫黄系加硫剤（Ｅ）の含有量は、前記ジエン系ゴム（Ａ）１００重量部に対し、０．０５～５重量部の範囲が好ましく、より好ましくは０．３～３．５重量部の範囲、さらに好ましくは０．５～３重量部の範囲である。すなわち、上記硫黄系加硫剤（Ｅ）の含有量が少なすぎると、加硫反応性が悪くなる傾向がみられ、逆に上記硫黄系加硫剤（Ｅ）の含有量が多すぎると、ゴム物性（破断強度、破断点伸び）が低下する傾向がみられるからである。

【００３５】

なお、本発明の防振ゴム組成物においては、その必須成分である前記（Ａ）～（Ｅ）成分とともに、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、プロセスオイル等を、必要に応じて適宜に含有させることも可能である。

【００３６】

上記シランカップリング剤としては、例えば、メルカプト系シランカップリング剤、スルフィド系シランカップリング剤、アミン系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤等があげられる。これらは、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、上記シランカップリング剤が、メルカプト系シランカップリング剤やスルフィド系シランカップリング剤であると、加硫密度が上がり、低動倍率、耐久性に特に効果があるため、好ましい。

【００３７】

上記メルカプト系シランカップリング剤としては、例えば、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【００３８】

上記スルフィド系シランカップリング剤としては、例えば、ビス－（３－（トリエトキシシリル）－プロピル）－ジスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス－（３－（トリエトキシシリル）－プロピル）－テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリメトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド

10

20

30

40

50

、 3 - トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 3 9 】

上記アミン系シランカップリング剤としては、例えば、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 0 】

上記エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 1 】

上記ビニル系シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス (β - メトキシエトキシ) シラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニル・トリス (2 - メトキシエトキシ) シラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 2 】

これらのシランカップリング剤の含有量は、低動倍率、耐久性等に優れることから、前記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対し、 0 . 5 ~ 2 0 重量部であることが好ましく、より好ましくは 1 . 0 ~ 1 0 重量部である。

【 0 0 4 3 】

上記加硫促進剤としては、例えば、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、アルデヒドアンモニア系、アルデヒドアミン系、グアニジン系、チオウレア系等の加硫促進剤があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、架橋反応性に優れる点で、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、上記加硫促進剤の含有量は、前記ジエン系ゴム (A) 1 0 0 重量部に対し、 0 . 1 ~ 1 0 重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは 0 . 3 ~ 5 重量部の範囲である。

【 0 0 4 5 】

上記チアゾール系加硫促進剤としては、例えば、ジベンゾチアジルスルフィド (M B T S) 、 2 - メルカプトベンゾチアゾール (M B T) 、 2 - メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩 (N a M B T) 、 2 - メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩 (Z n M B T) 等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 6 】

上記スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N - オキシジエチレン - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (N O B S) 、 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 (C B S) 、 N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾイルスルフェンアミド (B B S) 、 N , N' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾイルスルフェンアミド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 7 】

上記チウラム系加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド (T M T D) 、 テトラエチルチウラムジスルフィド (T E T D) 、 テトラブチルチウラムジスルフィド (T B T D) 、 テトラキス (2 - エチルヘキシル) チウラムジスルフィド (T O T) 、 テトラベンジルチウラムジスルフィド (T B z T D) 等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

上記加硫助剤としては、例えば、ステアリン酸、酸化マグネシウム等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 4 9 】

また、上記加硫助剤の含有量は、前記ジエン系ゴム（ A ） 1 0 0 重量部に対し、 0 . 1 ~ 1 0 重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは 0 . 3 ~ 7 重量部の範囲である。

【 0 0 5 0 】

上記老化防止剤としては、例えば、カルバメート系老化防止剤、フェニレンジアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、ワックス類等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

10

【 0 0 5 1 】

また、上記老化防止剤の含有量は、前記ジエン系ゴム（ A ） 1 0 0 重量部に対し、 0 . 5 ~ 1 5 重量部の範囲が好ましく、より好ましくは 1 ~ 1 0 重量部の範囲、特に好ましくは 1 ~ 8 重量部の範囲である。

【 0 0 5 2 】

上記プロセスオイルとしては、例えば、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、アロマ系オイル等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

【 0 0 5 3 】

また、上記プロセスオイルの含有量は、前記ジエン系ゴム（ A ） 1 0 0 重量部に対し、 1 ~ 3 5 重量部の範囲が好ましく、より好ましくは 3 ~ 3 0 重量部の範囲、特に好ましくは 3 ~ 2 0 重量部の範囲である。

20

【 0 0 5 4 】

〔 防振ゴム組成物の調製方法 〕

ここで、本発明の防振ゴム組成物は、その必須成分である（ A ） ~ （ E ）成分、および必要に応じて上記列記したその他の材料を用いて、これらをニーダー、バンバリーミキサー、オープンロール、二軸スクリュウ式攪拌機等の混練機を用いて混練することにより、調製することができる。特に、加硫剤および加硫促進剤を除く全ての材料を同時に混練した後、加硫剤および加硫促進剤を加えることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

このようにして得られた本発明の防振ゴム組成物を、射出成形等により、高温（ 1 5 0 ~ 1 7 0 ）で 5 ~ 3 0 分間金型成形して、目的とする防振ゴム部材（加硫体）を製造することができる。

30

【 0 0 5 6 】

そして、本発明の防振ゴム組成物の加硫体からなる防振ゴム部材は、自動車の車両等に用いられるエンジンマウント、スタビライザブッシュ、サスペンションブッシュ、モーターマウント、サブフレームマウント等の構成部材として好ましく用いられる。なかでも、低動倍率であるとともに耐熱性や耐久性にも優れることから、電動モーターを動力源とする電気自動車（電気自動車（ E V ））の他、燃料電池自動車（ F C V ）、プラグインハイブリッド車（ P H V ）、ハイブリッド車（ H V ）等も含む）用の、モーターマウント、サスペンションブッシュ、サブフレームマウント等の構成部材（電気自動車用防振ゴム部材）の用途に、有利に用いることができる。

40

また、上記用途以外にも、コンピューターのハードディスクの制振ダンパー、洗濯機等の一般家電製品の制振ダンパー、建築・住宅分野における建築用制震壁、制震（制振）ダンパー等の制震（制振）装置および免震装置の用途にも用いることができる。

【 実施例 】

【 0 0 5 7 】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

50

【 0 0 5 9 】	
[N R]	
天然ゴム	
【 0 0 6 0 】	
[I R]	
ニポール I R 2 2 0 0、日本ゼオン社製	
【 0 0 6 1 】	
[B R]	
ニポール 1 2 2 0、日本ゼオン社製	
【 0 0 6 2 】	10
[酸化亜鉛]	
酸化亜鉛二種、堺化学工業社製	
【 0 0 6 3 】	
[ステアリン酸]	
ビーズステアリン酸さくら、日油社製	
【 0 0 6 4 】	
[老化防止剤]	
アンチゲン 6 C、住友化学社製	
【 0 0 6 5 】	
[カーボンブラック(i)]	20
F E F 級カーボンブラック (シースト S O、東海カーボン社製、ヨウ素吸着量 : 4 4 m g / g、D B P 吸油量 : 1 1 5 m l / 1 0 0 g)	
【 0 0 6 6 】	
[カーボンブラック(ii)]	
F T 級カーボンブラック (シースト T A、東海カーボン社製、ヨウ素吸着量 : 1 8 m g / g、D B P 吸油量 : 4 2 m l / 1 0 0 g)	
【 0 0 6 7 】	
[シリカ(i)]	
ニップシール V N 3、東ソー・シリカ社製、B E T 比表面積 2 0 0 m ² / g	
【 0 0 6 8 】	30
[シリカ(ii)]	
ニップシール E R、東ソー・シリカ社製、B E T 比表面積 1 0 0 m ² / g	
【 0 0 6 9 】	
[プロセスオイル]	
サンセン 4 1 0、日本サン石油社製	
【 0 0 7 0 】	
[ヒドラジド化合物(i)]	
イソフタル酸ジヒドラジド (I D H)、大塚化学社製	
【 0 0 7 1 】	
[ヒドラジド化合物(ii)]	40
アジピン酸ジヒドラジド (A D H)、大塚化学社製	
【 0 0 7 2 】	
[ヒドラジド化合物(iii)]	
3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド (H N H)、大塚化学社製	
【 0 0 7 3 】	
[シランカップリング剤]	
N X T Z 4 5、M O M E N T I V E 社製	
【 0 0 7 4 】	
[ジスルフィド化合物(i)]	
ジチオジカプロラクタム (D T D C) (R H E N O G R A N C L D - 8 0、ランクセ	50

ス社製)

【 0 0 7 5 】

[ジスルフィド化合物(ii)]

4 , 4 ' - ジチオジモルホリン (D T D M) (バルノック R、大内新興化学工業社製)

【 0 0 7 6 】

[加硫促進剤(i)]

サンセラー C Z - G、三新化学工業社製

【 0 0 7 7 】

[加硫促進剤(ii)]

サンセラー T T - G、三新化学工業社製

【 0 0 7 8 】

[硫黄]

硫黄、軽井沢製錬所社製

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 ~ 1 5、比較例 1 , 2]

上記各材料を、後記の表 1 および表 2 に示す割合で配合して混練することにより、防振ゴム組成物を調製した。なお、上記混練は、まず、加硫剤 (硫黄) と加硫促進剤以外の材料を、パンバリーミキサーを用いて 1 4 0 で 5 分間混練し、ついで、加硫剤と加硫促進剤を配合し、オープンロールを用いて 6 0 で 5 分間混練することにより行った。

【 0 0 8 0 】

このようにして得られた実施例および比較例の防振ゴム組成物を用い、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。その結果を、後記の表 1 および表 2 に併せて示した。

【 0 0 8 1 】

動倍率

各防振ゴム組成物を、1 6 0 × 2 0 分間の条件でプレス成形 (加硫) し、テストピースを作製した。そして、上記テストピースの静ばね定数 (K_s) を、J I S K 6 3 9 4 に準じて測定した。また、J I S K 6 3 8 5 に準じて、上記テストピースの、周波数 1 0 0 H z での貯蔵ばね定数 (K_{d100}) を求めた。そして、貯蔵ばね定数 (K_{d100}) を静ばね定数 (K_s) で割った値を動倍率 (K_{d100} / K_s) とした。

下記の表 1 および表 2 には、比較例 1 における動倍率 (K_{d100} / K_s) の測定値を 1 0 0 としたときの、各実施例および比較例における動倍率の測定値を指数換算したものを表記した。そして、その値が、比較例 1 における動倍率の、9 5 % 未満であるものを「○」と評価し、9 5 % 以上であるものを「×」と評価した。

【 0 0 8 2 】

耐熱性

各防振ゴム組成物を、1 6 0 × 2 0 分間の条件でプレス成形 (加硫) し、テストピースを作製した。そして、J I S K 6 2 5 1 に準じて、2 3 の雰囲気下で初期の破断点伸び (E_b) を測定した。つぎに、上記作製のテストピースを、1 0 0 の高温雰囲気下で 7 0 時間放置した (熱老化試験) 後、上記と同様にして、破断点伸び (E_b) を測定した。そして、初期の破断点伸びに対する、熱老化試験後の破断点伸びの低下率 (ΔE_b) を算出した。

そして、耐熱性評価において、上記低下率 (ΔE_b) の値が、2 5 % 未満であるものを「○」と評価し、2 5 % 以上 2 7 % 未満であるものを「」と評価し、2 7 % 以上であるものを「×」と評価した。

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

【表 1】

	(重量部)									
	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N R	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I R	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B R	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
カーボンブラック (i)	40	40	40	40	40	40	—	40	40	—
カーボンブラック (ii)	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
シリカ (i)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
シリカ (ii)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブレンデッドオイル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ヒドランジド化合物 (i)	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—
ヒドランジド化合物 (ii)	1	0.3	3	—	1	1	1	1	—	—
ヒドランジド化合物 (iii)	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
シランカップリング剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
ジスルフィド化合物 (i)	1	1	1	1	0.5	3	1	—	1	1
ジスルフィド化合物 (ii)	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
加硫促進剤 (i)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 (ii)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
動倍率 (指数)	90	94	91	87	92	88	85	91	92	94
評 価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性 (ΔEb(%))	18	17	21	16	12	23	18	19	18	15
評 価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

(重量部)

	実 施 例					比較例	
	11	12	13	14	15	1	2
N R	100	100	80	80	100	100	100
I R	—	—	20	—	—	—	—
B R	—	—	—	20	—	—	—
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
カーボンブラック (i)	—	20	40	40	40	40	40
カーボンブラック (ii)	—	—	—	—	—	—	—
シリカ (i)	—	20	—	—	—	—	—
シリカ (ii)	40	—	—	—	—	—	—
プロセソイル	3	3	3	3	3	3	3
ヒドラジド化合物 (i)	—	—	—	—	—	—	—
ヒドラジド化合物 (ii)	—	1	1	1	1	—	1
ヒドラジド化合物 (iii)	1	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤	1	1	—	—	—	—	—
ジスルフィド化合物 (i)	1	1	1	1	5	1	—
ジスルフィド化合物 (ii)	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤 (i)	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 (ii)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1	1	1	1	1	1	1
動倍率 (指数)	91	93	91	88	87	100	95
評 価	○	○	○	○	○	×	×
耐熱性 (ΔEb(%))	17	16	16	13	25	17	20
評 価	○	○	○	○	△	○	○

10

20

30

【0085】

上記表1および表2の結果から、実施例の防振ゴム組成物は、低動倍率と耐熱性との両立がなされる結果となった。

これに対し、比較例1の防振ゴム組成物は、本発明に使用される特定のジスルフィド化合物を含んでいるが、ヒドラジド化合物を含まず、実施例よりも動倍率が高い結果となった。比較例2の防振ゴム組成物は、実施例1と同じくヒドラジド化合物を含んでいるが、本発明に使用される特定のジスルフィド化合物を含まず、実施例1よりも耐熱性に劣り、しかも、全ての実施例に比べ、低動倍率化も充分ではなかった。

40

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の防振ゴム組成物は、自動車の車両等に用いられるエンジンマウント、スタビライザブッシュ、サスペンションブッシュ、モーターマウント、サブフレームマウント等の構成部材(防振ゴム部材)の材料として好ましく用いられるが、それ以外にも、コンピューターのハードディスクの制振ダンパー、洗濯機等の一般家電製品の制振ダンパー、建築・住宅分野における建築用制震壁、制震(制振)ダンパー等の制震(制振)装置および免震装置の構成部材(防振ゴム部材)の材料にも用いることができる。

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I			
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04	
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36	
C 0 9 K	3/00 (2006.01)	C 0 9 K	3/00	P

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特許第 6 6 4 4 9 6 2 (J P , B 2)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 8 2 3 4 9 (W O , A 1)
特開平 0 5 - 0 5 1 4 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 3 8 6 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 7 3 4 9 5 (W O , A 1)
森田 雅和, ジエン系ゴム加硫剤の特徴と最近の配合技術 (1) , ポリマーダイジェスト ,
4 9 (8) , 日本 , ラバーダイジェスト社 , 1997年08月 , 2 7 ~ 4 1 頁

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 5 / 5 9