



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414589 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580026866.2

(22)申请日 2015.05.08

(30)优先权数据

2014-109142 2014.05.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/063340 2015.05.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/182349 JA 2015.12.03

(71)申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72)发明人 落合祥

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

*G08L 9/00*(2006.01)

*G08K 3/04*(2006.01)

*G08K 3/36*(2006.01)

*G08K 5/24*(2006.01)

*F16F 1/36*(2006.01)

*F16F 15/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

防振橡胶组合物和防振橡胶

(57)摘要

本发明提供:防振橡胶组合物以及通过使所述防振橡胶组合物固化而获得的防振橡胶,所述防振橡胶组合物包括橡胶组分、填料和胍衍生物,其中所述橡胶组分含有60质量%以上的二烯系橡胶,所述填料包括炭黑和二氧化硅,填料中炭黑的含量(a)和二氧化硅的含量(b)之比即a/b以质量基准计为10/90-90/10。

1. 一种防振橡胶组合物,其包括:  
包含60质量%以上的二烯系橡胶的橡胶组分;  
包含炭黑和二氧化硅的填料,所述炭黑(a)和所述二氧化硅(b)的含量比a/b以质量基准计为10/90-90/10;和  
胂衍生物。
2. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中,相对于100质量份所述橡胶组分,所述胂衍生物的含量为0.01-5.0质量份。
3. 根据权利要求1或2所述的防振橡胶组合物,其中,相对于100质量份所述橡胶组分,所述填料的含量为10-100质量份。
4. 一种防振橡胶,所述防振橡胶通过将根据权利要求1-3中任一项所述的防振橡胶组合物固化而获得。

## 防振橡胶组合物和防振橡胶

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种防振橡胶组合物和包含该组合物的防振橡胶。

### 背景技术

[0002] 防振橡胶通常用于车辆和一般工业机械等领域中,用于防止在发动机和车身等中发生的振动和噪声等。防振橡胶所需的性能包括低动态放大率(low dynamic magnification)。

[0003] 为了改善防振橡胶的防振性能,有效的是,与防振构件相对应的防振橡胶组合物的动态放大率(动态弹簧常数(Kd)/静态弹簧常数(Ks))具有足够小的值。因此,由于在其中传递车辆发动机等的振动的振动状态下获得的动态弹簧常数越小,并且由于与发动机和车身等的支撑性能对应的静态刚性,即静态弹簧常数越大,因此可以获得越高的防振性能。因此,通常,使用包含具有低动态放大率和高强度的单一天然橡胶、或包含天然橡胶作为主要组分以及与二烯系合成橡胶如丁二烯系橡胶或丁苯橡胶一起作为橡胶组分的混合橡胶和炭黑的组合物。

[0004] 例如,JP 8-269239A为了降低防振橡胶的动态放大率,提出了在用作橡胶组分的天然橡胶中添加具有特定氮吸附比表面积和邻苯二甲酸二丁酯吸油值的炭黑的方法。

[0005] 例如,JP 8-73658 A为了降低动态放大率,提出了在异戊二烯系橡胶和丁二烯系橡胶的橡胶组分中添加炭黑作为防振橡胶的橡胶组合物的方法。

[0006] 例如,JP 2006-143859 A为了同时实现耐久性和低动态放大率,提出了在防振橡胶组合物中含有二烯系橡胶、胍衍生物和炭黑的方法。

[0007] 例如,JP 2011-105870 A为了同时实现高耐久性和低动态放大率,还提出了在二烯系橡胶中以特定量比含有炭黑和二氧化硅作为防振橡胶组合物的方法。

### 发明内容

#### [0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,当使用JP 8-269239A中描述的方法时,不能降低动态放大率,并且当采用JP 8-73658 A中描述的方法时,需要进一步降低动态放大率,并且出现耐裂纹生长性的问题,这难以应对。

[0010] 此外,从耐裂纹生长性的观点出发,JP 2006-143859 A和JP 2011-105870 A中描述的方法是不充分的,难以同时实现耐裂纹生长性和低动态放大率。

[0011] 以这种方式,低动态放大率和耐裂纹生长性的改善的特性在防振橡胶中处于折中关系,并且通过常规组合物难以同时改善这些特性。

[0012] 考虑到这些情况完成了本发明,本发明的目的是提供一种能够同时实现低动态放大率和耐裂纹生长性的防振橡胶组合物,以及通过固化所述防振橡胶组合物获得的防振橡胶。

#### [0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人为了实现上述目的进行了认真研究,结果发现包括包含二烯系橡胶的橡胶组分、以特定含量比包含的作为填料的炭黑和二氧化硅以及进一步的胍衍生物的橡胶组合物可以实现上述目的。基于这一发现完成了本发明。

[0015] 具体地,本发明提供:

[0016] (1) 一种防振橡胶组合物,其包括:包含60质量%以上的二烯系橡胶的橡胶组分;包含炭黑和二氧化硅的填料,炭黑(a)和二氧化硅(b)的含量比(a/b)以质量基准计为10/90-90/10;和胍衍生物;

[0017] (2) 根据(1)所述的防振橡胶组合物,其中,基于100质量份所述橡胶组分,所述胍衍生物的含量为0.01-5.0质量份;

[0018] (3) 根据(1)或(2)所述的防振橡胶组合物,其中,相对于100质量份所述橡胶组分,所述填料的含量为10-100质量份;和

[0019] (4) 一种防振橡胶,所述防振橡胶通过将根据(1)-(3)中任一项所述的防振橡胶组合物固化而获得。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明,可以提供一种能够同时实现低动态放大率和耐裂纹生长性的防振橡胶组合物以及通过固化所述防振橡胶组合物获得的防振橡胶。

## 具体实施方式

[0022] 首先,将对本发明的防振橡胶组合物进行说明。

[0023] <防振橡胶组合物>

[0024] 本发明的防振橡胶组合物包括橡胶组分、作为填料的炭黑和二氧化硅、以及胍衍生物。根据本发明,橡胶组分还包含60质量%以上的二烯系橡胶,并且炭黑(a)和二氧化硅(b)之间的含量比(a/b)以质量基准计为10/90-90/10。

[0025] 现在将对本发明的防振橡胶组合物中含有的各成分进行说明。

[0026] (二烯系橡胶)

[0027] 在本发明中,用作橡胶组分的材料的二烯系橡胶的类型没有特别限制,并且可以使用任意的天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、氯丁二烯橡胶和丁腈橡胶等。在本发明中,可以单独使用这些中的一种,或者可以组合使用这些中的两种以上。从获得基本物理性能例如拉伸强度和获得低动态放大率的效果的观点出发,在本发明中适合的是单独使用天然橡胶,或者这些中的两种以上,即天然橡胶和另外的一种或多种橡胶的组合。

[0028] 此时,橡胶组分中的二烯系橡胶的比例必须为60质量%以上,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。如果二烯系橡胶的比例落在该范围内,则可以获得具有良好动态放大率的防振橡胶组合物,而不损害例如拉伸强度等的基本物理性能。

[0029] 此外,除了橡胶组分之外,在本发明的目的范围内,可以进一步包含另外的橡胶例如已知的合成橡胶。这种橡胶的具体实例包括合成橡胶如异丁烯-异戊二烯橡胶、硅橡胶、丙烯酸类橡胶、乙丙橡胶、丙烯酸酯丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、氯磺化橡胶、氯化聚乙烯、表氯醇橡胶和氟橡胶。此外,可以使用通过改性任意的这些合成橡胶的分子链末端而获得的改性合成橡胶。可以适当选择使用这些合成橡胶和改性合成橡胶中的一种或两种以上。

[0030] (炭黑)

[0031] 本发明的防振橡胶组合物中所含的炭黑没有特别限定。实例包括SRF(半补强炉)、GPF(通用炉)、FEF(快压出炉)、HAF(高耐磨炉)、ISAF(中超耐磨炉)、SAF(超耐磨炉)、FT(细粒子热裂)和MT(中粒子热裂)的标准炭黑。

[0032] 在本发明中,可以特别合适地使用FEF炭黑。此外,这些炭黑中的一种可以单独使用,或者这些中的两种以上可以一起使用。此外,从改善所得防振橡胶的基本物理性能以获得较低动态放大率的观点出发,炭黑优选具有10-70mg/g的碘吸附值和30-180ml/100g的DBP吸附值(邻苯二甲酸二丁酯吸油值)。

[0033] 炭黑的含量没有特别限定,相对于100质量份橡胶组分,优选为5-100质量份,更优选为5-60质量份。

[0034] (二氧化硅)

[0035] 本发明的防振橡胶组合物中所含的二氧化硅的实例包括公知的湿式二氧化硅(含水硅酸),干式二氧化硅(无水硅酸)和胶态二氧化硅。特别地,湿式二氧化硅可以适当地用于本发明中。另外,二氧化硅的BET比表面积优选为30-230m<sup>2</sup>/g,更优选为80-200m<sup>2</sup>/g。如果BET比表面积为30-230m<sup>2</sup>/g,则可以抑制颗粒的凝聚,另外,由于可以获得加强性所必需的表面积,因此可以容易地改善所得防振橡胶的耐裂纹生长性。

[0036] 二氧化硅的含量没有特别限定,相对于100质量份橡胶组分,优选为5-100质量份,更优选为5-60质量份。二氧化硅的含量优选落在该范围内,因为可以因此容易地改善耐裂纹生长性。

[0037] 在本发明的防振橡胶组合物中,以炭黑(a)和二氧化硅(b)的含量比(a/b)表示的炭黑与二氧化硅的含有比率以质量基准计需要为10/90-90/10。从改善所得到的防振橡胶的低动态放大率和耐裂纹生长性的效果的观点出发,含量比(a/b)以质量基准计优选为20/80-80/20,更优选为40/60-60/40。

[0038] 基于100质量份橡胶组分,炭黑和二氧化硅的总含量优选为10-100质量份,更优选为10-60质量份。炭黑和二氧化硅的总含量优选落在该范围内,因为可以因此容易地获得能够改善所得防振橡胶的基本物理性能和低动态放大率的防振橡胶组合物。

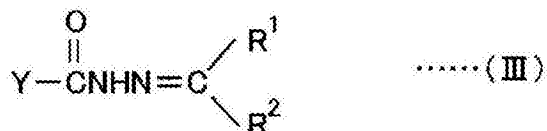
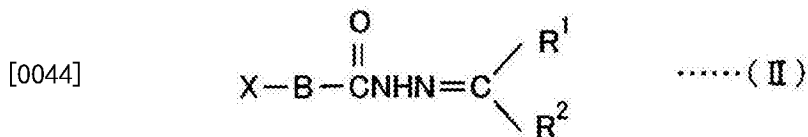
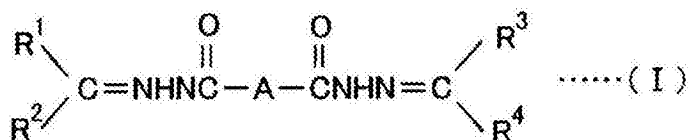
[0039] (胍衍生物)

[0040] 本发明的防振橡胶组合物中使用的胍衍生物没有特别限定,只要是源自胍(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)的化合物和具有源自胍的N-N键的化合物即可。如果化合物具有源自胍的N-N键,则抑制了防振橡胶组合物中的炭黑和二氧化硅的凝聚,从而改善分散性,因此所得的防振橡胶的低动态放大率和耐裂纹生长性可以是优异的。

[0041] 源自胍(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>)的化合物和具有源自胍的N-N键的化合物(即胍衍生物)的实例包括通过使胍中包含的两个氨基中的一个或两个与羰基化合物脱水缩合而获得的化合物。羰基化合物的实例包括醛、酮化合物、羧酸和碳酸,其中优选使用羧酸。

[0042] 作为羧酸,可以使用任意各种羧酸,包括例如间苯二甲酸、己二酸、对苯二甲酸、壬二酸、琥珀酸、二十烷二酸等的二羧酸;例如萘甲酸、苯甲酸和水杨酸等的芳香族单羧酸;和例如异烟酸等的杂环单羧酸。

[0043] 特别地,胍衍生物优选为由以下通式(I)至(III)中的任一个表示的化合物:



[0045] 在上述式中,A表示单键、源自芳香环的二价基团、源自可具有取代基的乙内酰脲环的二价基团或源自具有1至18个碳原子的饱和或不饱和直链烃的二价基团,B表示源自芳香环的二价基团,X表示羟基或氨基,Y表示吡啶基或胍基,R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子、具有1至18个碳原子的烷基、环烷基或单价芳香环基团。

[0046] 在通式(I)中,A表示选自由单键、源自芳香环的二价基团、源自可具有取代基的乙内酰脲环的二价基团和源自具有1至18个碳原子的饱和或不饱和直链烃的二价基团组成的组的任一个二价连接基团。

[0047] 源自芳香环的二价基团的实例包括其中连接位点为邻位、对位和间位中的任一个的亚苯基、亚萘基、亚吡啶基(pyridilene group)和亚喹啉基(quinolylylene group)。

[0048] 可以包括在源自乙内酰脲环的二价基团中的取代基的实例包括具有1至6个碳原子的烃基、卤素原子和羟基。

[0049] 源自具有1至18个碳原子的饱和或不饱和直链烃的二价基团是指其中具有1至18个碳原子的饱和或不饱和直链烃的两端的碳原子为连接位置的二价基团,并且实例包括亚乙基、四亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十八亚甲基、7,11-十八碳二亚烯基(7,11-octadecadienylene group)。

[0050] 在通式(II)中,B表示源自芳香环的二价基团,具体实例包括二价芳香族基团,例如亚苯基和亚萘基。

[0051] 在通式(II)中,X表示羟基或氨基。在某种意义上,X是B的取代基,并且取代位置可以是邻位、间位和对位中的任一个,并且优选是邻位。

[0052] 在通式(III)中,Y表示吡啶基或胍基。如果Y表示吡啶基,则通式(III)中与羰基的连接位置优选为2位或3位。

[0053] 在通式(I)至(III)中,R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子,具有1至18个碳原子的烷基,环烷基或单价芳香环基团。

[0054] 具有1至18个碳原子的烷基可以是直链或支链的,并且实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、辛基、十二烷基和十八烷基。

[0055] 环烷基的实例包括具有5至10个碳原子的环烷基,具体实例包括环己基和环辛基。

[0056] 单价芳香环基团的实例包括源自具有6至20个碳原子的芳香环的单价基团,具体

实例包括苯基、萘基和蒽基。

[0057] 其中,特别优选使用氢原子、具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基和苯基作为 $R^1$ 至 $R^4$ 。

[0058] 由通式(I)表示的具体化合物的实例包括二羧酸二酰肼的衍生物。

[0059] 具体实例包括例如间苯二甲酸二(1-甲基乙叉基)酰肼、己二酸二(1-甲基乙叉基)酰肼、间苯二甲酸二(1-甲基丙叉基)酰肼、己二酸二(1-二甲基丙叉基)酰肼、间苯二甲酸二(1,3-二甲基丙叉基)酰肼、己二酸二(1,3-二甲基丙叉基)酰肼、间苯二甲酸二(1-苯基乙叉基)酰肼和己二酸二(1-苯基乙叉基)酰肼等的间苯二甲酸二酰肼和己二酸二酰肼的衍生物。

[0060] 除了间苯二甲酸二酰肼和己二酸二酰肼的这些衍生物之外,还可以使用以下二酰肼化合物。

[0061] 实例包括例如对苯二甲酸二酰肼,壬二酸二酰肼,琥珀酸二酰肼和二十烷二羧酸二酰肼等的二羧酸二酰肼的衍生物。其中,优选使用间苯二甲酸二酰肼作为二羧酸二酰肼,因为其在获得低动态放大率的效果方面是优异的。

[0062] 由通式(II)表示的具体化合物的实例包括芳族单羧酸酰肼的衍生物。

[0063] 具体实例包括例如2-萘酸-3-羟基(1-甲基乙叉基)酰肼,2-萘酸-3-羟基(1-甲基丙叉基)酰肼,2-萘酸-3-羟基(1,3-二甲基丙叉基)酰肼和2-萘酸-3-羟基(1-苯基乙叉基)酰肼等的2-萘酸-3-羟基酰肼的衍生物。

[0064] 除了2-萘酸-3-羟基酰肼的这些衍生物之外,实例包括水杨酸酰肼,4-羟基苯甲酸酰肼,邻氨基苯甲酸酰肼和1-羟基-2-萘酸酰肼的衍生物。其中,优选使用2-萘酸-3-羟基酰肼的衍生物,特别是2-萘酸-3-羟基(1-甲基乙叉基)酰肼,因为其在获得低动态放大率的效果方面是优异的。

[0065] 由通式(III)表示的具体化合物的实例包括杂环单羧酸酰肼的衍生物。

[0066] 具体实例包括如异烟酸(1-甲基乙叉基)酰肼,异烟酸(1-甲基丙叉基)酰肼,异烟酸(1,3-二甲基丙叉基)酰肼和异烟酸(1-苯基乙叉基)酰肼等的异烟酸酰肼的衍生物。

[0067] 除了异烟酸酰肼的这些衍生物之外,可以使用碳酸二酰肼的衍生物。

[0068] 此外,用于合成由上述通式(I)至(III)中任一个表示的酰肼化合物的方法描述于Pant,U.C.Ramchandran,Reena;Joshi,B.C.Rev.Roum.Chim.(1979)24(3),471-82中。

[0069] 可以使用由通式(I)至(III)表示的酰肼衍生物中的单独一种或两种以上的混合物。

[0070] 相对于100质量份橡胶组分,防振橡胶组合物中的酰肼衍生物的含量优选为0.01-5质量份,更优选为0.01-3质量份,进一步优选为0.1-0.5质量份。如果酰肼衍生物的含量为0.01质量份以上,则可以充分容易地获得由于酰肼衍生物导致的实现低动态放大率和耐裂纹生长性的效果,如果其为3质量份以下,防振橡胶的其他物理性能不容易受损。

[0071] (附加组分)

[0072] 本发明的防振橡胶组合物除了本发明的橡胶组分以外,还可以适当地包括作为填料使用的炭黑和二氧化硅,以及酰肼衍生物,例如交联剂、硫化促进剂、氧化锌、脂肪酸、不包括炭黑和二氧化硅的填料(以下称为第二填料)、硅烷偶联剂、防老剂、增塑剂、软化剂和加工助剂等的任意的各种添加剂,只要不损害本发明的目的即可。现在将说明这些组分。

[0073] 交联剂没有特别限制,但可以根据目的适当选择。实例包括硫磺类交联剂,有机过氧化物类交联剂,无机交联剂,多胺交联剂,树脂交联剂,硫化合物类交联剂,胍亚硝胺类交

联剂和硫磺,其中优选硫磺作为用于防振橡胶组合物中的交联剂。

[0074] 对防振橡胶组合物中的交联剂的含量没有特别限定,但可以根据目的适当选择,相对于100质量份橡胶组分优选为0.3-10质量份。如果交联剂的含量为0.3质量份以上,则可以使交联确实地进行,如果其为10质量份以下,则可以防止由于部分的交联剂而在混炼时进行交联或所得交联物质的物理性能的损坏。

[0075] 防振橡胶组合物中的硫磺的含量没有特别限定,但可以根据目的适当选择,相对于100质量份橡胶组分优选为0.3-5质量份。如果硫磺的含量为0.3质量份以上,则获得充分的硫化效果,从而容易实现所期望的性能。此外,如果硫磺的含量为5质量份以下,则防振橡胶组合物中的橡胶组分的交联不会进行得过多,这可以阻止得到的防振橡胶变脆,从而抑制橡胶的疲劳性能的降低。

[0076] 硫化促进剂的实例包括次磺酰胺类硫化促进剂,例如CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、TBBS(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)和TBSI(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰亚胺,N-t-butyl-2-benzothiazylsulfeneimide);胍类硫化促进剂,例如DPG(二苯胍);秋兰姆类硫化促进剂,例如TMTD(二硫化四甲基秋兰姆),TETD(二硫化四乙基秋兰姆),TBTd(二硫化四丁基秋兰姆)和二硫化四苄基秋兰姆;和二烷基二硫代磷酸锌。这些中的一种可以单独使用,或者这些中的两种以上可以一起使用。

[0077] 相对于100质量份橡胶组分,硫化促进剂的含量优选为0.1-3质量份,更优选为0.5-2.5质量份。

[0078] 在本发明中,从加速硫化的观点出发,防振橡胶组合物可以包含例如氧化锌或脂肪酸等的硫化促进剂助剂。脂肪酸可以是饱和、不饱和、直链和支链的脂肪酸中的任一种。此外,碳原子数没有特别限制,可以使用具有例如1-30个碳原子,优选15-30个碳原子的脂肪酸。

[0079] 脂肪酸的具体实例包括环己酸(环己烷羧酸),具有侧链的烷基环戊烷等的环烷酸,己酸,辛酸,癸酸(包括支链羧酸如新癸酸),饱和脂肪酸如十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸和十八烷酸(硬脂酸),不饱和脂肪酸如甲基丙烯酸、油酸、亚油酸和亚麻酸,以及树脂酸如松香、妥尔油酸和枞酸。这些中的一种可以单独使用,或者这些中的两种以上可以一起使用。在本发明中,可以适当地使用氧化锌和硬脂酸。这些硫化促进剂助剂在防振橡胶组合物中的含量没有特别限定,相对于100质量份橡胶组分,可以优选为1-10质量份,更优选为2-7质量份。如果硫化促进剂助剂的含量为1质量份以上,则难以损害防振橡胶组合物的混炼加工性,因此可以阻止动态放大率的增大,如果其为10质量份以下,硫化延迟难以出现。

[0080] 作为第二填料,可以使用无机填料如细颗粒硅酸镁、重质碳酸钙、碳酸镁、粘土或滑石,或有机填料如高苯乙烯树脂、苯并呋喃-茛树脂、酚醛树脂、木质素、改性三聚氰胺树脂或石油树脂。这些中的一种可以单独使用,或者这些中的两种以上可以组合使用。

[0081] 从改善在防振橡胶组合物中的二氧化硅的分散性和改善防振橡胶的加强性的观点出发,本发明的防振橡胶组合物可以包括硅烷偶联剂。

[0082] 硅烷偶联剂的实例包括乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙酰氧基硅烷,γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷,γ-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷,γ-氯丙基甲氧基硅烷,乙烯基三氯硅烷,γ-巯基丙基三甲氧基硅烷,γ-氨基丙基三乙氧



基硅烷, N-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷, 双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物和双-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物。

[0083] 可以使用这些硅烷偶联剂的单独一种或两种以上的组合。此外, 它的含量没有特别限制, 并且基于二氧化硅的含量, 可以优选为1至10质量%, 更优选为5至10质量%。如果硅烷偶联剂的含量基于二氧化硅的含量为1质量%以上, 则改善二氧化硅的分散性和隔振橡胶的加强性的效果可以容易地充分发挥, 而如果其为10质量%以下, 则抑制硅烷偶联剂的过度混合, 这从经济观点看也是优选的。

[0084] 防老剂没有特别限制, 而可以使用任何已知的试剂, 其实例包括苯酚类防老剂, 咪唑类防老剂和胺类防老剂。可以单独使用这些防老剂中的一种, 或者可以一起使用这些中的两种以上。相对于100质量份橡胶组分, 防老剂的含量优选为1-10质量份, 更优选为1-7质量份。

[0085] 增塑剂的实例包括蜡例如已知的石蜡和微晶蜡, 以及酰胺化合物如硬脂酸酰胺, 油酸酰胺和芥酸酰胺, 并且可以单独使用这些中的一种, 或者可以一起使用这些中的两种以上。特别地, 石蜡和微晶蜡可以适当地用于本发明中。如果包含这些蜡, 则可以改善成型加工性。其含量没有特别限制, 相对于100质量份橡胶组分, 可以优选为0.5-10质量份。

[0086] 软化剂没有特别限定, 而可以使用任何已知的软化剂, 具体而言, 可以使用加工油如芳香油, 环烷油和石蜡油; 植物油如椰子油; 合成油如烷基苯油; 和蓖麻油。在本发明中, 可以适当地使用环烷油。可以单独使用这些中的一种, 或者可以组合使用这些中的两种以上。软化剂的含量没有特别限定, 相对于100质量份橡胶组分, 可以优选为1-80质量份。如果含量落在该范围内, 则难以损害防振橡胶组合物的混炼加工性。

[0087] 此外, 如果使用充油橡胶(即, 包含软化剂的橡胶)作为橡胶组分, 则可以以充油橡胶中包含的软化剂和混合时单独添加的软化剂的总含量能落在上述范围内这样的方式调节含量。

[0088] 此外, 如果需要, 本发明的防振橡胶组合物除了上述成分之外, 还可以含有通常使用的添加剂, 例如抗氧化剂, 润滑剂, 增粘剂, 石油类树脂, 紫外线吸收剂, 分散剂, 增容剂, 均化剂和硫化延迟剂。

[0089] 在获得本发明的防振橡胶组合物时, 对上述成分的共混方法没有特别限定, 可以一次性共混全部组分来混炼, 或者可以在两步或三步中分别共混各组分来混炼。此外, 在混炼各组分时, 可以使用任何已知的混炼机, 例如辊, 密炼机和班伯里转子。此外, 如果将所得混炼物成型为片材或带的形状, 可以使用任何已知的成型机如挤出机和压机。

[0090] <防振橡胶>

[0091] 本发明的防振橡胶通过将防振橡胶组合物固化而获得。

[0092] 防振橡胶组合物的固化可以例如通过将上述交联剂与防振橡胶组合物共混并加热所得物而进行。

[0093] 对固化防振橡胶组合物时采用的固化条件(硫化条件)没有特别限定, 通常可以使用140-180°C, 优选150-170°C, 5-120分钟的条件。

[0094] 通过固化本发明的防振橡胶组合物获得的防振橡胶适合用作在要求低动态放大率和耐裂纹生长性的苛刻环境下使用的防振橡胶, 特别是用于车辆的发动机支座、悬架支座、车身支座(body mount)或悬挂衬套等中的防振橡胶, 但不限于此。

[0095] 实施例

[0096] 现在将参考实施例和比较例详细描述本发明,并且注意本发明不限于以下实施例。

[0097] 研究了防振橡胶组合物中的填料的含量比和胍衍生物的影响。将下表1所示的各组分混炼,从而得到实施例和比较例的防振橡胶组合物。通过在规定条件下硫化来固化各所得防振橡胶组合物,从而获得作为样品的防振橡胶,并且将由此获得的防振橡胶组合物的硬度(Hd)、动态放大率( $K_{d100}/K_s$ )和耐裂纹生长性根据下述JIS标准进行评价。

[0098] 另外,作为各评价中使用的样品,由各防振橡胶组合物形成长度120mm、宽度120mm和厚度2mm的片材,将通过硫化而固化该片材得到的防振橡胶片切割以获得根据各JIS标准的试验片。

[0099] 然而,在动态放大率( $K_{d100}/K_s$ )的评价中,使用直径为30mm和高度为30mm的圆柱形样品作为样品。

[0100] [硬度(Hd)]

[0101] 各实施例和比较例的防振橡胶的试验片用于根据JIS K 6253(A型)的测量。

[0102] [动态弹簧常数( $K_{d100}$ )和动态放大率( $K_{d100}/K_s$ )]

[0103] 根据JIS K6385,对各实施例和比较例的样品如下测量静态弹簧常数 $K_s$ :在静态特性试验的双向加载方式(bidirectional loading method)中,使得0mm至+4.5mm的挠度(deflection)沿相对于试验片的轴的垂直方向以20mm/min的位移速率进行三次,测量在第三次加载期间的负荷挠度关系,并且基于该关系,通过该标准中所述的计算方法在1.5-3.0mm的挠度范围内计算静态弹簧常数 $K_s$ 。

[0104] 各样品的动态弹簧常数 $K_d$ 根据JIS K6385通过使用动态特性试验的非共振法在引起10%(3mm)的挠度的负荷下沿垂直于试验片的轴的方向在振动频率为100Hz、振动振幅为 $\pm 0.05$ mm的条件下测量。越低的动态放大率( $K_{d100}/K_s$ )意味着防振性能越好(动态放大率越低)。

[0105] [耐裂纹生长性]

[0106] 作为在各实施例和比较例中得到的样品,通过直径 $\Phi$ 为1mm的销在中心贯穿JIS No.5试验片,从而在其中形成孔,并以0-100%的恒定应变在35°C下反复疲劳,并计数直到样品断裂而导致疲劳的次数来进行评价。作为评价,基于在比较例1中得到的结果为100的假设获得指数。指数越大,意味着直至试样断裂而导致疲劳的次数越多,耐裂纹生长性越好。

[0107] 评价结果示于表1。假设在比较例A1、B1、C1、D1、E1和F1中获得的动态放大率( $K_{d100}/K_s$ )和耐裂纹生长性的值分别为100,计算对应于实施例和比较例中的那些而获得的值作为表中所示的指数。比较例A1对应于比较例A2。比较例B1对应于比较例B2。比较例C1对应于实施例C1-C3。比较例D1对应于实施例D1。比较例E1对应于实施例E1。比较例F1对应于实施例F1。

[0108] 此外,随着动态放大率越低,防振性能越好,因此,动态放大率的指数越小意味着动态放大率越低。此外,对于耐裂纹生长性,值越大意味着耐性越高。

[0109] 表1

[0110]

		比较例 A1	比较例 A2	比较例 B1	比较例 B2		
组成 (质量份)	天然橡胶	100	100	100	100		
	丁二烯橡胶	-	-	-	-		
	炭黑	40	40	-	-		
	二氧化硅	-	-	40	40		
	胍衍生物	-	0.2	-	0.2		
	硬脂酸	2	2	2	2		
	氧化锌	5	5	5	5		
	蜡	1	1	1	1		
	防老剂 RD	1	1	1	1		
	防老剂 6C	1	1	1	1		
	油	2	2	2	2		
评价	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5		
	促进剂 CZ	1	1	1	1		
	硬度(Hd)	59	58	59	60		
	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks)	1.62	1.56	2.01	1.94		
评价	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks) (指数)	100	96	100	97		
	耐裂纹生长性(指数)	100	97	100	98		
		比较例 C1	实施例 C1	实施例 C2	实施例 C3		
组成 (质量份)	天然橡胶	100	100	100	100		
	丁二烯橡胶	-	-	-	-		
	炭黑	20	20	20	20		
	二氧化硅	20	20	20	20		
	胍衍生物	-	0.2	0.1	0.5		
	硬脂酸	2	2	2	2		
	氧化锌	5	5	5	5		
	蜡	1	1	1	1		
	防老剂 RD	1	1	1	1		
	防老剂 6C	1	1	1	1		
	油	2	2	2	2		
评价	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5		
	促进剂 CZ	1	1	1	1		
	硬度(Hd)	61	60	61	58		
	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks)	1.66	1.49	1.55	1.43		
评价	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks) (指数)	100	90	93	86		
	耐裂纹生长性(指数)	100	118	111	125		
		比较例 D1	实施例 D1	比较例 E1	实施例 E1	比较例 F1	实施例 F1
组成 (质量份)	天然橡胶	100	100	100	100	80	80
	丁二烯橡胶	-	-	-	-	20	20
	炭黑	35	35	5	5	20	20
	二氧化硅	5	5	35	35	20	20
	胍衍生物	-	0.2	-	0.2	-	0.2
	硬脂酸	2	2	2	2	2	2
	氧化锌	5	5	5	5	5	5
	蜡	1	1	1	1	1	1
	防老剂 RD	1	1	1	1	1	1
	防老剂 6C	1	1	1	1	1	1
	油	2	2	2	2	2	2
评价	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	促进剂 CZ	1	1	1	1	1	1
	硬度(Hd)	60	59	59	58	60	60
	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks)	1.6	1.5	1.92	1.79	1.56	1.47
评价	动态放大率(Kd <sub>100</sub> /Ks) (指数)	100	94	100	93	100	94
	耐裂纹生长性(指数)	100	114	100	106	100	131

[0111] 表1中所示的各个组分的细节如下：

- [0112] -天然橡胶：“RSS#1”
- [0113] -丁二烯橡胶：“BR01”，JSR Corporation制，顺式-1,4键含量：96%，乙烯基键含量：2%
- [0114] -炭黑：FEF炭黑“Asahi#65”，Asahi Carbon Co.,Ltd.制，碘吸附值：43g/kg，DBP吸附值：121ml/100g
- [0115] -二氧化硅：“Nipsil AQ”，Tosoh Silica Corporation制，BET比表面：190m<sup>2</sup>/g
- [0116] -胂衍生物：间苯二甲酸二酰胂
- [0117] -硬脂酸：“Stearic acid 50S”，New Japan Chemical Co.,Ltd.制
- [0118] -氧化锌：“No.3氧化锌”，HakusuiTech Co.,Ltd.制
- [0119] -防老剂RD：2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物，“Nocrac 224”，Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制
- [0120] -防老剂6C：N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺，“Nocrac 6C”，Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制
- [0121] -油：石蜡类油
- [0122] -硫磺：“硫粉”，Tsurumi Kagaku Kogyo Kabushikikaisha制
- [0123] -促进剂CZ：次磺酰胺类硫化促进剂，“Nocceler CZ-G”，Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制

[0124] 基于表1所示的结果，确认了通过如下得到的防振橡胶组合物可以同时获得低动态放大率和耐裂纹生长性：使用包含二烯系橡胶的橡胶组分，包括炭黑和二氧化硅作为填料，以特定的含量比包含填料，并进一步包括胂衍生物。

[0125] 在比较例A1、A2、B1和B2中，在单独含有炭黑或二氧化硅作为防振橡胶组合物中的填料的情况下，如果包括胂衍生物，则未显著地展现降低动态放大率的效果，并且耐裂纹生长性没有改善。

[0126] 另一方面，在比较例C1和实施例C1-C3之间的比较中，在同时包含炭黑和二氧化硅作为填料且包括胂衍生物的情况下，动态放大率和耐裂纹生长性均显著改善。

[0127] 类似地，在比较例D1和实施例D1之间的比较以及比较例E1和实施例E1之间的比较中，在同时包含炭黑和二氧化硅作为填料并且包括胂衍生物的情况下，即使用作填料的炭黑和二氧化硅的含量比改变，动态放大率和耐裂纹生长性二者也显著改善。此外，在比较例F1和实施例F1之间的比较中，即使包括丁二烯橡胶作为二烯系橡胶组分，动态放大率和耐裂纹生长性二者也显著改善。